

**EIN SEMIEMPIRISCHES VERFAHREN
FÜR VALENZSCHALEN
CI-KALKULATIONEN**

Heinz Matuszczyk

Disbui. München

1989

Ein semiempirisches Verfahren für Valenzschalen

CI – Kalkulationen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig – Maximilian – Universität München

vorgelegt von

Heinz Matuszczyk

aus München

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

2. Berichterstatter: Dr. habil. G. Doyen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1989

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Dez. 1983 bis Dez. 1988 am Institut für Organische Chemie der Ludwig - Maximilian - Universität München auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch,

dem ich an dieser Stelle für seine Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit danken möchte.

Inhalt

I. Einführung	1
II. Problemstellung	8
III. Das atomare Pseudopotential zur Simulation der inneren Schalen	14
III.1. Allgemeine Definition des Pseudopotentials	14
III.2. Bestimmung der Parameter des Pseudopotentials aus experimentellen Daten	16
III.3. Semi - empirische Bestimmung der Pseudopotentialparameter durch Kombination der Resultate atomarer Rechnungen und spektroskopischer Messungen	17
III.4. Theoretische Bestimmung der Pseudopotentialparameter	19
IV. Ein semi - empirischer NDDO - Ansatz in der λ - Basis	21
IV.1. Die symmetrisch orthonormalisierte λ - Basis	21
IV.2. Die NDDO - Näherung	21
IV.3. Die Rüdenberg - Näherung	22
IV.4. Bestimmung der atomaren Parameter	27
IV.4.1. Wahl der Parameter des Pseudopotentials	27
IV.4.2. Bestimmung der atomaren Slaterexponenten	28
IV.5. Bestimmung der molekularen Parameter	31
IV.5.1. Molekulare Slaterexponenten	31
IV.5.2. Bestimmung molekularer Bindungsparameter	36

V. Ein approximatives "semi - ab - initio" - Rechenverfahren	40
V.1. Die Berechnung quantenchemischer Integrale über STO's durch Expansion in GTO's	41
V.2. Speicherung und Transformation der Basis - Integrale	49
V.3. Bestimmung der atomspezifischen Parameter	52
V.3.1. Wahl der Parameter des Pseudopotentials	52
V.3.2. Bestimmung der atomaren Slaterexponenten	53
V.3.3. Bestimmung der Abstandsabhängigkeit der atomaren Slaterexponenten für die molekularen Rechnungen	54
V.4. Semiempirische Bestimmung der molekularen Bindungsparameter durch least - squares Anpassung berechneter CVSCI - Potentiale an experimentelle Potentialkurven zwei - atomiger Moleküle im Grundzustand	66
V.5. Resultate der Parametrisierung der zwei - atomigen Moleküle und Anwendungen auf einige Kohlenwasserstoffe	68
V.6. Anwendung des parametrisierten Modells auf angeregte Zustände von C ₂ , N ₂ und O ₂ .	108
V.7. Anwendung der Parameter auf poly - atomare Hydride XH _n und einige Kohlenwasserstoffe	113
V.8. Weitere Anwendungen des Modells in SNOBCI	124
V.8.1. Rechnungen an einigen drei - atomigen Molekülen XYZ	124
V.8.2. Die Singulett - Triplett - Aufspaltung im Methylen	128
VI. Zusammenfassung	132
Literatur	135

Erklärung häufig verwendeter Abkürzungen

STO	"Slater Type Orbital"
GTO	"Gaussian Type Orbital"
AO	Atom - Orbital
MO	Molekül - Orbital
ANO	approximatives natürliches Orbital
NO	natürliches Orbital
LCAO	"Linear Combination of Atomic Orbitals"
MBS	minimaler Basis - Satz
MVBS	minimaler Valenz - Basis - Satz
ZDO	"Zero Differential Overlap"
NDDO	"Neglect of Diatomic Differential Overlap"
RHF	"Restricted Hartree - Fock"
SCF	"Self Consistent Field"
CSF	"Configuration State Function"
CI	"Configuration Interaction"
SDCI	"Single Double CI"
MRDCI	"Multi Reference Double CI"
CVSCI	"Complete Valence Shell CI"

I. Einführung

Die quantitative theoretische Behandlung der Elektronenstruktur von Molekülen erfordert die Lösung eines Eigenwertproblems

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

für einen elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}$ in der Born – Oppenheimer – Näherung. Da Gl. (1) für ein Vielteilchensystem nicht in geschlossener Form gelöst werden kann, ist es notwendig, die Mehrelektronen – Eigenfunktion Ψ in einen Satz von Mehrelektronen – Basisfunktionen $\{\Phi\}$ zu expandieren.

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (2)$$

In Gl. (2) können nur solche Φ_i mit einem endlichen Koeffizienten c_i auftreten, die bezüglich Spin und Raumsymmetrie dieselben Symmetrieeigenschaften besitzen, wie die Zustandsfunktion Ψ des Moleküls im behandelten Zustand selbst. Diese symmetrieadaptierten Mehrelektronenbasisfunktionen Φ nennt man Konfigurationszustandsfunktionen (*"Configuration State Functions: CSFs"*). Eine CSF selbst wird dabei wiederum als Linearkombination von Slaterdeterminanten Δ angesetzt.

$$\Phi_i = \sum_k c_{ki} \Delta_k \quad (3)$$

$$\text{mit } \Delta = \left| \begin{array}{cccc} \varphi_1\alpha & \varphi_1\beta & \varphi_2\alpha & \varphi_2\beta & \dots & \varphi_n\alpha & \varphi_n\beta \end{array} \right|$$

Unter Anwendung des Variationsprinzips auf Gl. (2) ergibt sich unter der Voraussetzung,

daß die $\{\Phi\}$ einen orthonormalen Satz bilden, ein Eigenwertproblem der Form

$$\tilde{H} \tilde{C} = \tilde{C} \tilde{E}_{\text{diag.}} \quad (4)$$

$$\text{mit } H_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{H} | \Phi_L \rangle$$

$$\text{und } \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL}.$$

Diesen Ansatz bezeichnet man, auf Grund der Verwendung von CSFs, als Konfigurationswechselwirkung ("Configuration Interaction: CI"). Wenn $\{\Phi\}$ einen vollständigen Satz darstellt, ist die Expansion (2) exakt. Da aber ein vollständiger Satz $\{\Phi\}$ für ein Molekül prinzipiell aus unendlich vielen Funktionen Φ_i besteht, muß die Expansion (2) notwendigerweise nach einer endlichen Zahl von Termen abgebrochen werden. Gewöhnlich genügt es, den tiefsten Eigenwert von Gl. (4) und den dazugehörigen Eigenvektor c zu ermitteln, da dieser Eigenwert eine obere Grenze für die Energie des betreffenden Moleküls im Grundzustand darstellt. Hierfür existieren effiziente Algorithmen⁽¹⁾, die eine schnelle Lösung des Problems auch bei großen Expansionslängen in Gl. (2) gestatten.

Die Wahl von Slaterdeterminanten Δ für die Konstruktion der CSFs in Gl. (3) garantiert von vornherein die, auf Grund des Pauli-Prinzips notwendige, Permutationsantisymmetrie der Wellenfunktion Ψ . Eine Slaterdeterminante Δ selbst setzt sich wiederum aus Einelektronenfunktionen (Spinorbitalen) zusammen, die durch Produktbildung aus einer Raumfunktion φ und einer Spinfunktion σ (α oder β) gebildet werden. Den Raumanteil φ eines Spinorbitals entnimmt man einem Satz $\{\varphi\}$ von orthonormalen Molekülorbitalen (MOs), die nach dem LCAO-MO-Verfahren ("Linear Combination of Atomic Orbitals") aus einem Satz vorgegebener Atombasisfunktionen $\{\chi\}$ (AOs) durch unitäre Transformation erzeugt wurden

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (5a)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\varphi = \chi \cdot \tilde{U} \quad (5b)$$

Dieser Satz von MOs wird entweder durch eine **RHF**-Rechnung (*"Restricted Hartree-Fock"*) im Falle geschlossener Schalen, oder über einen effektiven Einelektronen-Operator des Hückel-Typs gewonnen. Im ersten Fall handelt es sich um **HF-SCF**-MOs (*"Hartree-Fock Self-Consistent Field"*), im zweiten um Hückel-MOs (**HMOs**), aus denen durch eine Störungsrechnung⁽²⁾ approximative natürliche Orbitale (**ANOs**)⁽³⁾ erzeugt werden können, die eine schnelle Konvergenz der CI-Expansion (2) gewährleisten. Die auf diese Weise erhaltenen MOs sind automatisch symmetrieadaptiert, d.h. sie sind Eigenfunktionen der Symmetrieeoperatoren der Punktgruppe des Moleküls, was die Symmetrieadaption der CSFs erheblich vereinfacht. Bei nicht-abelschen Gruppen mit Entartungen ist es weiterhin günstig, wenn entartete MOs derart linearkombiniert werden, daß die resultierenden Komponenten jeweils einer eindimensionalen irreduziblen Repräsentation einer geeignet gewählten abelschen Untergruppe entsprechen. Man erhält dadurch ein einfaches Kriterium, um die Zugehörigkeit einer Slaterdeterminante zu einer der irreduziblen Repräsentationen der abelschen Untergruppe zu ermitteln, indem man die direkten Produkte der irreduziblen Repräsentationen der besetzten Raumorbitale der Determinanten vergleicht. Da Matrixelemente zwischen Determinanten, die nicht zur selben irreduziblen Repräsentation gehören, verschwinden, läßt sich durch diesen einfachen Test eine enorme Reduzierung des Rechenaufwandes bei der Kalkulation der Hamiltonmatrix $\tilde{H}$ erreichen.

Werden in der Expansion (2) alle möglichen, innerhalb der MO-Basis konstruierbaren, CSFs herangezogen, so spricht man von einer vollen CI-Rechnung. In diesem Fall gilt, daß das Endresultat der Kalkulation nur von der Wahl der verwendeten Orbitalbasis abhängt. Eine volle CI-Rechnung ist allerdings auf Grund der schnell anwachsenden Zahl der möglichen Slaterdeterminanten nur für sehr kleine Systeme möglich und daher in der Praxis nur selten anwendbar. Aus diesem Grund wird die CI-Expansion im allge-



meinen limitiert, indem nur ein Teil der gesamten CSFs tatsächlich benutzt wird. Aus den Slaterregeln⁽⁴⁾ zur Berechnung von Matrixelementen über Slaterdeterminanten folgt, daß alle Matrixelemente

$$H_{KL} = \langle \Delta_K | \hat{H} | \Delta_L \rangle \quad (6)$$

verschwinden, in denen sich die Determinanten Δ_K und Δ_L in der Besetzung von mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden. Die Folge davon ist, daß Konfigurationen, die bzgl. einer Grundkonfiguration mehr als zwei-fach angeregt sind, nur einen Beitrag höherer Ordnung zur Energie verursachen und daher vernachlässigbar sind, wenn man Ψ nur in erster Näherung bestimmen will. Man spricht in diesem Fall von SDCI ("Single - Double CI").

Eine weitere Reduzierung der benötigten CSFs ergibt sich, wenn sich das behandelte System in einem totalsymmetrischen Singulettzustand mit geschlossenen Schalen befindet. Die Grundkonfiguration eines solchen Zustandes wird dann durch eine einzige Slaterdeterminante repräsentiert. Nach dem Brillouin - Theorem⁽⁵⁾ treten aber keine Matrixelemente zwischen dieser Grundkonfiguration und einfach angeregten Konfigurationen auf, so daß man sich in diesem Fall auf doppelt angeregte CSFs beschränken kann. Der dabei entstehende Fehler in der Gesamtenergie ist allerdings nicht immer vernachlässigbar klein, so daß es häufig notwendig ist, die vernachlässigten Energiebeiträge zumindest approximativ zu berücksichtigen. Dies ist nach einer Methode von Davidson⁽⁶⁾ möglich, wobei der Beitrag der vierfach angeregten Konfigurationen bzgl. der HF - Funktion nach Gl. (7) aus der Summe E_{SD} der Beiträge der ein - und zweifach angeregten Konfigurationen und dem Koeffizienten c_{HF} der HF - Funktion in der Expansion (2) der CI - Wellenfunktion abgeschätzt wird.

$$\Delta E \approx E_{SD} (1 - c_{HF}^2) \quad (7)$$

Ein weiteres wichtiges Verfahren um die Anzahl der CSFs in der CI-Rechnung zu reduzieren, besteht darin, für jede konstruierbare CSF durch störungstheoretische Verfahren deren Beitrag zur Energiedepression abzuschätzen, und nur solche zu berücksichtigen, deren Beitrag oberhalb einer gewissen Grenze liegt. Hier tritt allerdings das Problem auf, daß bei der u. U. sehr großen Zahl von CSFs, die kleinen vernachlässigten Beiträge in der Summe zu einem nennenswerten Fehler in der Gesamtenergie führen können. Die Festlegung der unteren Grenze für die Signifikanz einer CSF ist daher mit großer Sorgfalt durchzuführen, um unbrauchbare Resultate zu vermeiden.

Betrachtet man den rechnerischen Aufwand, der zur Durchführung einer CI-Kalkulation an chemischen Molekülen notwendig ist, so stellt sich die Frage, ob nicht einfachere Methoden ausreichen um befriedigende Resultate bzgl. molekularer Eigenschaften zu erhalten. In der Tat genügt für viele Anwendungszwecke die HF-SCF-Wellenfunktion vollkommen. Allein die Ermittlung der Korrelationsenergie und damit die Verbesserung der elektronischen Energie durch die CI-Kalkulation kann den Aufwand nicht rechtfertigen. Versucht man allerdings chemische Prozesse mit der HF-Wellenfunktion zu beschreiben, treten gravierende Defekte auf. So ist bekannt, daß die HF-SCF-Methode bei der Behandlung homolytischer Dissoziationsprozesse versagt⁽⁷⁾. Zum Beispiel ergibt sich bei der HF-Behandlung der Potentialkurve des H_2 -Moleküls nicht, wie erwartet, die reine homolytische Spaltung in zwei H-Atome im Grundzustand, sondern man findet eine Konkurrenz von homolytischer Spaltung und ionischer Dissoziation in H^+ und H^- . Zur korrekten Beschreibung von Potentialhyperflächen und damit chemischer Prozesse ist offensichtlich eine HF-Behandlung nicht ausreichend.

Aber selbst auf dem HF-Niveau wird der Rechenaufwand bei ab initio-Kalkulationen an größeren Molekülen bereits so enorm, daß nach Wegen gesucht wurde um durch Vereinfachungen der Methode zu praktikablen Rechenzeiten zu gelangen. Insbesondere die Anzahl der verwendeten Atombasisfunktionen in Gl. (5) besitzt großen Einfluß auf den Rechenaufwand, auf Grund der zu berechnenden Basisintegrale. Wählt man daher einen minimalen Valenz-Basissatz (MVBS), in dem nur die Atomorbitale der Valenzschale

explizit berücksichtigt und alle inneren, voll besetzten Schalen in ein effektives Kernpotential einbezogen werden, reduziert sich zwar der Rechenaufwand, aber die Ergebnisse geraten meist sehr dürftig. Aus diesem Grund wurden semi-empirische HF-Verfahren entwickelt⁽⁸⁾, in denen unter Verwendung experimenteller Daten die Basissatz-Defekte ausgeglichen werden sollten. Durch die Anwendung der ZDO-Näherung ("Zero Differential Overlap")⁽⁹⁾ kann der Rechenaufwand bei diesen Verfahren sehr klein gehalten werden und trotzdem sind die Resultate für gewisse praktische Anwendungen brauchbar.

Die Entwicklung semi-empirischer CI-Methoden dagegen, wurde bisher nur in wenigen Fällen versucht⁽¹⁰⁾, da hier der rechnerische Aufwand trotz Verwendbarkeit der gleichen Approximationen ungleich höher wird. Trotz ZDO-Näherung und damit großer Zeitersparnis bei der Berechnung der Basisintegrale über AOs, müssen bei der Durchführung der CI-Rechnung alle Integrale über die MO-Basis vorhanden sein. Außerdem unterscheidet sich die CI-Expansion eines semi-empirischen Verfahrens und der damit verbundene Rechenaufwand nicht von dem eines ab initio CI-Verfahrens mit gleicher Atombasis. Da die CI-Rechnung den Hauptanteil des Rechenaufwandes beansprucht, gründet sich die Zeitersparnis eines semi-empirischen Verfahrens nur darin, daß auf Grund eines limitierten Basissatzes die Zahl der konstruierbaren Konfigurationen möglichst klein gehalten wird.

Bei dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Programm SNOBCI⁽¹¹⁾ ("Semiempirical Natural Orbitals Based Configuration Interaction") handelt es sich um ein semi-empirisches quantenchemisches Rechenprogramm, das unter Verwendung eines minimalen Valenzschalen-Basissatzes CI-Rechnungen an chemischen Systemen durchführt. Es ist limitiert auf die Behandlung von Molekülen, die nicht mehr als 30 Valenzelektronen, bzw. nicht mehr als 15 Atome der Reihe Wasserstoff bis Fluor enthalten. Die Raumsymmetrie des Moleküls kann für alle Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen, mit Ausnahme der Ikosaedergruppe, voll ausgenutzt werden. Eine volle CI-Rechnung innerhalb der Valenzschale ("Complete Valence Shell CI: CVSCI") ist möglich für Systeme, die

in einem Satz von maximal 16 Spinorbitalen nicht mehr als acht Valenzelektronen, bzw. nicht mehr als acht "Löcher" aufweisen. In allen anderen Fällen kann nur eine approximative CI-Rechnung durchgeführt werden, bei der durch eine gezielte Auswahl gewährleistet wird, daß die wichtigsten Konfigurationen in die CI-Expansion aufgenommen werden. Das Programm ermöglicht dabei die Berücksichtigung von maximal 4800 Konfigurationen mit maximal 10000 CSFs bzw. 50000 Slaterdeterminanten.

II. Problemstellung

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, aufbauend auf dem bereits weitgehend fertiggestellten Programm SNOBCI⁽¹¹⁾ ein neues semi-empirisches Modell zu entwickeln und dessen Parametrisierung durchzuführen. Ein Hauptanliegen war dabei, mit möglichst wenigen Parametern ein möglichst allgemein anwendbares Modell zu erhalten, das ohne Verwendung von Spezialversionen auf alle chemischen Systeme gleichgut anwendbar ist. In der zugrunde liegenden Version des Programms war ein semi-empirisches Modell auf der Basis eines modifizierten INDO-Schemas⁽⁸⁾ (*"Intermediate Neglect of Differential Overlap"*) implementiert, dessen Parametrisierung an Hand der zwei-atomigen homonuklearen Moleküle X_2 und der binären Hydride HX durchgeführt worden war^(11a). Es hatte sich jedoch gezeigt⁽¹²⁾, daß dieses Modell zwar für homonukleare zwei-atomige Moleküle, die binären Hydride und einige Kohlenwasserstoffe vernünftige Resultate liefert, aber nicht in der Lage ist, heteronukleare Wechselwirkungen zufriedenstellend zu beschreiben.

Eine Problematik vieler semi-empirischer Verfahren besteht darin, daß das zugrunde liegende Modell an Hand einfacher, "typischer" Systeme parametrisiert wird, um bestimmte chemische Eigenschaften einer bestimmten Klasse von Molekülen (z.B. der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe oder von Molekülen mit π -Elektronensystemen) gut reproduzieren zu können, während für andere Molekülklassen neue Modelle mit neuen Parametern notwendig sind, oder aber eine enorme Anzahl von Parametern benötigt wird, um eine allgemeine Anwendbarkeit zu erreichen. Ein solches Vorgehen ist allerdings weit entfernt von einer befriedigenden, theoretisch "sauberen" Lösung, die man anstreben sollte, da nur eine solche Lösung eine einfache und sinnvolle Interpretation der gewonnenen Resultate zuläßt, ohne einen allzutiefen Einblick in die speziellen theoretischen Eigenschaften und Einschränkungen des Modells zu erfordern. Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung durch experimentelle Chemiker von Bedeutung, welche ein quantenchemisches Programm nur als Werkzeug nutzen wollen, um experimentelle Befun-

de theoretisch zu bestätigen.

Eine andere Problematik in semi-empirischen Verfahren stellt die Behandlung der Korrelationsenergie $E_{\text{Korr.}}$ dar, die sich als Differenz aus der Energie der exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung E_{exakt} und der HF-Grenzenergie $E_{\text{HF-Gr.}}$ ergibt

$$E_{\text{Korr.}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF-Gr.}} \quad (8)$$

Bei den meisten bekannten semi-empirischen Verfahren handelt es sich um HF-SCF-Methoden, in denen der größte Teil der zu berechnenden Basisintegrale vernachlässigt oder durch experimentell justierte Parameter ersetzt wird^(8,13). In diesen Parametern stecken folglich bereits Korrelations- und sogar relativistische Effekte in nicht überschaubarer Weise. Es ist daher nicht sinnvoll ein derartiges Verfahren unter Verwendung dieser Parameter durch eine zusätzliche CI-Kalkulation verbessern zu wollen. Versucht wurde dies z. B. von W. Thiel in der MNDOC-Methode⁽¹⁴⁾ (*"Modified Neglect of Diatomic Overlap with Correlation"*), in der auf der Basis der MNDO-Methode⁽¹³⁾ die Korrelationsenergie mittels Störungstheorie 2. Ordnung berücksichtigt werden sollte. Der nach dieser Methode erhaltene Korrelationsbeitrag im Methan beträgt zum Beispiel nur 0.24 eV (etwa 7% des theoretischen Wertes von 3.26 eV), was darauf zurückzuführen ist, daß bereits ein großer Teil der Korrelationsenergie implizit in den Parametern des HF-Verfahrens steckt. Aus diesem Grund lassen sich auch die Resultate dieser Methode in Bezug auf den Einfluß der Elektronenkorrelation nicht sinnvoll physikalisch interpretieren.

Die Anpassung der Parameter eines semi-empirischen Modells muß im Falle eines CI-Verfahrens unbedingt an Hand einer vollen CI-Rechnung und damit der bestmöglichen Wellenfunktion erfolgen. Damit erhält man wiederum die Möglichkeit auch in einem semi-empirischen Verfahren eine, allerdings modellabhängige Korrelationsenergie $E'_{\text{Korr.}}$ zu definieren, die sich als Differenz zwischen den Energien einer VSCI-Rechnung

E'_{VSCI} und einer HF - Rechnung E'_{HF} unter Verwendung der selben Parameter ergibt:

$$E'_{\text{Korr.}} = E'_{\text{VSCI}} - E'_{\text{HF}}. \quad (9)$$

Da bei approximativen Verfahren die inneren Schalen in der CI - Rechnung nicht berücksichtigt werden, ist es unsinnig, bei der Beurteilung des Verfahrens die Korrelationsenergien aus Gl. (8) und (9) direkt zu vergleichen. Vielmehr sollte hierzu eine andere Größe, die molekulare Extrakorrelationsenergie E_{MEK} herangezogen werden, die sich in guter Näherung als Differenz aus Bindungsenergie E_{B} und HF - Bindungsenergie $E_{\text{B,HF}}$ schreiben läßt⁽¹²⁾:

$$E_{\text{MEK}} = E_{\text{B,exp.}} - E_{\text{B,HF-Gr.}} \quad (10)$$

$$E'_{\text{MEK}} = E'_{\text{B,ber.}} - E'_{\text{B,HF}}.$$

Die molekulare Extrakorrelationsenergie repräsentiert daher nur die Zunahme der Elektronenkorrelation bei der Molekülbildung und ist um den Betrag der Summe der atomaren Korrelationsenergien kleiner als die tatsächliche Korrelationsenergie des Moleküls:

$$E_{\text{MEK}} = E_{\text{Korr}} - \sum E_{\text{Korr,atom}} \quad (11)$$

Eine weitere Problematik stellen die theoretisch notwendigen Eigenschaften einer quantenchemischen Methode dar, die zu gravierenden Einschränkungen bei der Entwicklung semi - empirischer Modelle führen. So wird an jedes quantenchemische Verfahren die Forderung gestellt, daß sowohl die HF - Gleichungen, als auch die berechneten Basisintegrale selbst rotationsinvariant sein müssen, d. h. eine Rotation der Koordinatenachsen darf keinen Einfluß auf das Resultat der Rechnung ausüben. Unter Verwendung der ZDO - Näherung oder einer ihrer Modifikationen ist diese Forderung aber nur zu erfüllen,

wenn z. B. alle Coulombintegrale des Typs $(p_A p_A | s_B s_B)$ nicht korrekt berechnet, sondern durch Integrale über s-Orbitale ersetzt werden, was den physikalischen Sachverhalt zerstört, da speziell die räumliche Ausrichtung der p-Orbitale einen großen Einfluß auf die Integralwerte besitzt. Dies sollte sich insbesondere dann deutlich auswirken, wenn man versucht, theoretische Geometrien von Molekülen zu ermitteln.

Weiterhin gelten die in semi-empirischen Verfahren angewandte ZDO-Näherung und ihre Varianten nur, wenn die Basis-Orbitale orthogonal sind. Diese Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt, da bei den meisten Verfahren eine orthogonale Basis zwar angenommen, aber die notwendige Orthogonalisierung nicht explizit durchgeführt wird. Die Orbitale der Valenzschale an einem Zentrum sind bei Benutzung einer s/p-Basis automatisch zueinander orthogonal, nicht jedoch die Orbitale an verschiedenen Zentren. Dies führt zur Vernachlässigung von Integralen, deren Werte nicht unerheblich sind, wie am Beispiel des Wasserstoffmoleküls verdeutlicht werden kann.

In Tab. 1 sind die Werte der möglichen Elektronenwechselwirkungsintegrale für das H_2 -System in der nichtorthogonalen φ -Basis und in der symmetrisch orthogonalisierten λ -Basis⁽¹⁵⁾ aufgelistet.

Tab.1. Elektronenwechselwirkungsintegrale im H_2 -Molekül
($\xi = 1.0$, $r = 1.4$ a.u., Werte in Hartree)

Integral	φ -Basis	λ -Basis
$(\psi_1 \psi_1 \psi_1 \psi_1)$	0.625000	0.706544
$(\psi_1 \psi_1 \psi_2 \psi_2)$	0.503521	0.426041
$(\psi_1 \psi_1 \psi_1 \psi_2)$	0.425883	-0.005062
$(\psi_1 \psi_2 \psi_1 \psi_2)$	0.323291	0.009882

Aus den Zahlenwerten der Integrale in der φ -Basis kann keine Rechtfertigung dafür abgeleitet werden, daß die Zweizentren-Hybrid- und -Austausch-Integrale, die nur geringfügig kleiner sind als das Zwei-Zentren-Coulombintegral, vernachlässigt werden dürfen. Weiterhin sieht man, daß die Ein-Zentren-Integrale in der λ -Basis geringfügig größer werden als in der φ -Basis, während die Zwei-Zentren-Coulombintegrale geringfügig abnehmen. Dieses Verhalten bleibt bei den meisten Verfahren auch völlig unberücksichtigt, was ebenfalls nicht ohne Konsequenzen für die Rechnung sein kann. Daß dennoch keine vollkommen unsinnigen Resultate bei Anwendung der üblichen semi-empirischen Verfahren resultieren, liegt daran, daß intern eine Fehlerkompensation durch die Behandlung der Elektron-Kern-Attraktionsintegrale stattfindet⁽⁸⁾. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um kleine Korrekturen, sondern um gravierende Eingriffe in die Theorie, die dazu führen, daß die resultierenden Ergebnisse aus derartigen Rechnungen mit Vorsicht zu interpretieren sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb versucht werden, die Defekte der üblichen Verfahren zu eliminieren und ein theoretisch sauberes Modell zu entwickeln, dessen Approximationen theoretisch zu rechtfertigen sind und keine ad hoc-Korrekturen erfordern. Eine Möglichkeit stellt dabei eine Variante des NDDO-Verfahrens⁽⁸⁾ ("*Neglect of Diatomic Differential Overlap*") dar, wo die Transformation der Integrale über die AO-Basis in die λ -Basis

$$\langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle^\lambda = \sum_p \sum_q T_{\mu p} T_{\nu q} \langle p | \hat{h} | q \rangle \quad (12)$$

$$(\mu \nu | \delta \sigma)^\lambda = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s T_{\mu p} T_{\nu q} T_{\delta r} T_{\sigma s} (pq | rs) \quad (13)$$

$$\text{mit } \tilde{T} = \tilde{S}^{-1/2}$$

explizit durchgeführt wird und eine Vernachlässigung von Basis-Integralen ausschließlich in der orthogonalen Basis erfolgt. Die dabei notwendige Vorgehensweise und die bei der Parametrisierung auftretenden Probleme werden in Kap. IV ausführlich beschrieben.

Ein völlig anderer Weg, der letztlich in dieser Arbeit beschritten wurde, besteht darin, innerhalb der Valenzschale überhaupt keine Basis-Integrale zu vernachlässigen oder durch experimentelle Parameter zu ersetzen, sondern entsprechend eines approximativen ab initio Ansatzes, alle Basis-Integrale zu berechnen, wobei nur die inneren Schalen unberücksichtigt bleiben. Die Entwicklung dieses Verfahrens und seine Parametrisierung werden in Kap. V. beschrieben.

III. Das atomare Pseudopotential zur Simulation der inneren Schalen

III.1. Allgemeine Definition des Pseudopotentials

Im Gegensatz zu ab initio-Verfahren, werden in approximativen LCAO-MO-Methoden die inneren Schalen der Atome nicht in die AO-Basis aufgenommen. Die Elektronen in den inneren Orbitalen üben jedoch einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Valenzelektronen aus. Insbesondere wird die effektive Kernladung, die auf die Valenzelektronen wirkt, durch elektrostatische Abschirmung reduziert. Deshalb wird in allen semi-empirischen Methoden die Ladung der Atomrümpfe um die Zahl der inneren Elektronen verringert. Dieser Ansatz berücksichtigt aber nicht die räumliche "Form" der Atomorbitale, wovon der Einfluß der inneren Schalen deutlich mitbestimmt wird. Während Orbitale höherer Neben-Quantenzahlen (p-, d-Orbitale) am Kern einen Knoten besitzen, ergibt sich für Elektronen in s-Orbitalen, auch höherer Haupt-Quantenzahlen, eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern. Die Folge davon ist, daß Elektronen in s-Orbitalen eine höhere effektive Kernladung "spüren", als andere Elektronen. Außerdem durchdringen diese Elektronen die inneren Schalen stärker, wodurch der Einfluß der inneren Schalen auf s-Elektronen größer sein muß als auf p- oder d-Elektronen. Dies wirkt sich hauptsächlich negativ bei der Beschreibung angeregter atomarer Zustände aus. In verbesserten approximativen Verfahren werden daher sogenannte "Pseudopotentiale"⁽¹⁶⁾ benutzt, um durch Simulation der Effekte der inneren Schalen in erster Linie vernünftige atomare Anregungsenergien zu erhalten.

Ein einfacher Ansatz des molekularen Pseudopotentials besteht darin, die Ein-Elektronen-Matrixelemente $h_{\mu\nu}$ durch einen Term $V_{\mu\nu}$ zu korrigieren:

$$h_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^0 + V_{\mu\nu} \quad (14)$$

Dabei kann der Korrekturterm $V_{\mu\nu}$ in relativ einfacher Weise gewählt werden⁽¹⁷⁾:

$$V_{\mu\nu} = - \sum_{\sigma} S_{\mu\sigma} \epsilon_{\sigma} S_{\sigma\nu} \quad (15)$$

mit $\varphi_{\mu}, \varphi_{\nu}$: Valenzorbitale der Zentren A und B

φ_{σ} : Orbital der inneren Schalen am Zentrum C

$S_{\mu\sigma}$: Überlappungsintegral $\langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\sigma} \rangle$

ϵ_{σ} : Orbitalenergie von φ_{σ}

Bei atomaren Kalkulationen wirkt sich die Pseudopotentialkorrektur nur auf die U_s -Elemente aus, da die 1s- und 2p-AO's an einem Zentrum orthogonal sind:

$$U_s = U_s^0 + V_{ss} \quad (16a)$$

$$U_p = U_p^0 \quad (16b)$$

$$\text{mit } V_{ss} = -S_{1s,2s}^2 \epsilon_{1s}$$

In einer STO-Basis gelten nach Roothaan⁽¹⁸⁾ folgende Formeln

$$U_s^0 = \langle 2s | T - V | 2s \rangle = 1/6 \xi_s^2 - 1/2 \xi_s Z^C \quad (17a)$$

$$U_p^0 = \langle 2p | T - V | 2p \rangle = 1/2 \xi_p^2 - 1/2 \xi_p Z^C \quad (17b)$$

$$\text{mit } T = -1/2 \nabla^2$$

$$V = Z^C r^{-1}$$

$$Z^C = Z - n^C$$

$$Z = \text{Kernladung; } n^C = \text{Zahl der inneren Elektronen}$$

Die Bestimmung der Parameter des Pseudopotentials erfolgt deshalb am günstigsten an Hand der Atome, wobei die Orbitalenergien ϵ_{1s} entweder rein experimentell aus ESCA-Experimenten, semi-empirisch aus der Kombination von theoretischen Rechnungen und spektroskopischen Messungen, oder durch rein theoretische Ableitung erhalten werden

können.

III.2. Bestimmung der Parameter des Pseudopotentials aus experimentellen Daten

Verwendet man, wie in den üblichen semi-empirischen Verfahren, experimentell adjustierte Werte für die Ein-Zentrenintegrale U_p und $U_s^{(8)}$, so gilt für deren Differenz D

$$D = U_p - U_s = U_p^0 - U_s^0 - V_{ss} \quad (18)$$

Durch Einsetzen der Roothaan-Formeln aus Gl. 17 für U_s^0 und U_p^0 in Gl. 18 und unter Verwendung der experimentellen Orbitalenergien $\epsilon_{1s}^{(17)}$ und der empirisch ermittelten D-Werte^(11a), lassen sich durch Lösen von Gl. 19

$$D = 1/3 \xi_{2s,p}^2 H + F_{11} \frac{192 \xi_{1s}^3 \xi_{2s,p}^5}{(\xi_{1s} - \xi_{2s,p})^8} \quad (19)$$

mit $H = 27.211608 \text{ eV}$.

atomare Slaterexponenten ermitteln, die an das "experimentelle" Pseudopotential angepaßt sind (Tab. 2). Diese weichen jedoch sehr deutlich von den Standardexponenten ab, die man an Hand der Slater-Regeln⁽⁸⁾ bestimmen kann, weshalb zu erwarten ist, daß die berechneten Exponenten aus Tab. 2 in theoretischen Rechnungen zu unbefriedigenden Resultaten führen. Es ist daher sicher nicht sinnvoll, diese Exponenten in Kombination mit den experimentellen Pseudopotentialparametern in einem approximativen Verfahren einzusetzen.

Die Verwendung experimentell adjustierter Ein-Zentrenintegrale hat außerdem noch

den gravierenden Nachteil, daß die Gültigkeit des Variationsprinzips auf die resultierende Wellenfunktion nicht mehr gegeben ist, d. h. es ist z. B. nicht mehr möglich, die atomaren bzw. molekularen Energien durch Variation der Slaterexponenten zu minimisieren. Dies führt auch dazu, daß die molekularen Slaterexponenten weitgehend willkürlich gewählt werden müssen, was sich mit dem angestrebten Ziel, ein theoretisch fundierbares Modell zu entwickeln, nicht vereinbaren läßt.

Tab.2. Experimentelle ESCA - Orbitalenergien ϵ_{1s} , spektroskopische D - Parameter und daraus resultierende Slaterexponenten der Atome.

Atom	ϵ_{1s} (eV) ^a	D (eV) ^b	ξ_{1s} ^c	$\xi_{2s,p}$ ^c	$\xi_{2s,p}$ ^d
Li	-54.97	1.848	2.7	0.650	0.5374
Be	-111.02	3.419	3.7	0.875	0.7469
B	-188.03	5.429	4.7	1.300	0.9555
C	-284.09	8.009	5.7	1.625	1.1776
N	-398.92	10.717	6.7	1.950	1.3551
O	-531.99	13.959	7.7	2.271	1.5450
F	-686.00	17.075	8.7	2.600	1.6876

a) ESCA - Werte aus Ref. 17; b) D - Werte aus Ref. 11a; c) Exponenten nach Slater - Regeln aus Ref. 8; d) Orbitalexponenten nach Gl. 19.

III.3. Semi - empirische Bestimmung der Pseudopotentialparameter durch Kombination der Resultate atomarer Rechnungen und spektroskopischer Messungen

Der einzige Weg, um die Gültigkeit des Variationstheorems auch innerhalb eines semi - empirischen Modells zu gewährleisten, besteht darin, die erforderlichen Integrale nicht durch empirische Größen zu ersetzen, sondern explizit theoretisch zu berechnen und die Modellparameter theoretisch abzuleiten. So lassen sich die Orbitalenergien ϵ_{1s} näherungsweise den Diagonal - Elementen F_{11} des Fock - Operators gleichsetzen

$$\epsilon_{1s} \approx F_{11} = \langle 1s | \hat{F} | 1s \rangle. \quad (20)$$

Dadurch ergibt sich für das atomare Pseudopotential V_{ss}

$$V_{ss} = -S_{1s,2s}^2 F_{11}. \quad (21)$$

Auf Grund von Gl. 18, in der die empirischen D-Parameter mit den theoretisch berechneten U_s - und U_p -Integralen verknüpft sind, ist es möglich, semi-empirische Parameter F_{11}^{se} zu bestimmen, d. h. Parameter, die auf der Basis einer theoretischen Ableitung, zusätzlich an Hand empirischer Resultate korrigiert sind. Durch Einsetzen von (21) in (18) erhält man für die semiempirisch adjustierten Parameter F_{11}^{se} des Pseudopotentials

$$F_{11}^{\text{se}} = \frac{1}{S_{1s,2s}^2} (D + U_s^0 - U_p). \quad (22)$$

Unter Verwendung der experimentellen D-Werte aus Tab. 1, der optimierten atomaren Slaterexponenten von Clementi⁽¹⁹⁾ und der Roothaan-Formeln für U_s^0 und U_p ergeben sich die in Tab. 3, in der vorletzten Spalte zusammengestellten Pseudopotentialparameter.

Tab.3. Atomare Slaterexponenten aus ab initio - HF - Rechnungen, experimentelle D - Werte und daraus resultierende Pseudopotentialparameter F_{11} nach Gl. 22 bzw. 23.

Atom	ξ_{1s}^a	ξ_{2s}^a	ξ_{2p}^a	$D(\text{ev})^b$	$F_{11}^{se}{}^c$	$F_{11}^{th}{}^d$
Li	2.69063	0.63961	---	1.848	-70.39	-66.718
Be	3.68478	0.95603	---	3.419	-136.62	-127.779
B	4.67939	1.28808	1.21066	5.429	-233.96	-207.912
C	5.67263	1.60833	1.56788	8.009	-333.10	-305.953
N	6.66507	1.92368	1.91703	10.717	-453.85	-422.043
O	7.65781	2.24588	2.22662	13.959	-604.77	-557.853
F	8.65007	2.56387	2.54997	17.075	-779.37	-711.722

a) Exponenten aus Ref. 19; b) Exp. D - Werte aus Ref. 11a; c) semi - empirische Parameter nach Gl. 22; d) theoretische Parameter nach Gl. 23.

III.4. Theoretische Bestimmung der Pseudopotentialparameter

Eine weitere Möglichkeit die Parameter des atomaren Pseudopotentials zu bestimmen, besteht darin, die Fock - Elemente F_{11} ohne Verwendung experimenteller Größen rein theoretisch zu berechnen. Näherungsweise erhält man sie für die Atome der ersten Achterperiode mittels Gl. 23⁽²⁰⁾

$$F_{11} = \langle 1s | -1/2 \nabla^2 | 1s \rangle - \langle 1s | Z/r | 1s \rangle + (1s \ 1s | 1s \ 1s) + n_s (1s \ 1s | 2s \ 2s) + n_p (1s \ 1s | 2p \ 2p) \quad (23)$$

n_s, n_p : Zahl der Elektronen in 2s- bzw. 2p-Orbitalen

Durch Einsetzen der entsprechenden Roothaan - Formeln⁽¹⁸⁾ und unter Verwendung der optimierten atomaren Slaterexponenten von Clementi⁽¹⁹⁾ ergeben sich die in Tab. 3, in der letzten Spalte zusammengestellten Parameter F_{11}^{th} des Pseudopotentials.

Sowohl bei Verwendung der theoretischen, als auch der semi - empirischen F_{11} - Para-

meter ist es auf Grund des Variationstheorems möglich, die optimalen atomaren Slater-exponenten des approximativen Modells allein durch Minimisierung der elektronischen Energie zu ermitteln. Daß dieser Pseudopotential-Ansatz von Zerner⁽¹⁷⁾ und die in der letzten Spalte in Tab. 3 aufgeführten Parameter F_{11}^{th} in der Tat zu befriedigenden numerischen Energien führen, wird später (in Kap. V), für den Fall einer kontraktierten Gauß-Basis explizit gezeigt.

IV. Ein semi - empirischer NDDO - Ansatz in der λ - Basis

IV.1. Die symmetrisch orthonormalisierte λ - Basis

Wie bereits in der Problemstellung dargestellt, läßt sich die Anwendung der ZDO - Näherung und ihrer Varianten auf die Elektron - Repulsionsintegrale nur dann rechtfertigen, wenn die verwendete Atombasis tatsächlich orthogonal ist, da die vernachlässigten Mehr - Zentren - Zwei - Elektronenintegrale nur über orthogonale Basisfunktionen sehr kleine Werte annehmen. Als orthonormale Basis bietet sich die symmetrisch orthonormierte λ - Basis^(15a) an, die den Vorteil besitzt, daß die Differenz zwischen den orthonormalisierten und den ursprünglichen AO - Funktionen möglichst gering ist und man noch in guter Näherung von "Atom" - Funktionen sprechen kann. Streng genommen handelt es sich aber bei den orthonormalisierten Basisfunktionen nicht mehr um Funktionen, die an einzelnen Zentren lokalisiert sind, sondern um Linearkombinationen von AO's nach

$$\lambda_{\mu} = \sum_p T_{\mu p} \varphi_p, \quad (24)$$

$$\text{mit } \tilde{T} = \tilde{S}^{-1/2}$$

so daß sich die resultierenden "Atom" - Orbitale über das gesamte Molekül erstrecken können.

IV.2. Die NDDO - Näherung

Prinzipiell gelten alle Varianten der ZDO - Näherung in einer orthonormalen Basis, jedoch führt die Verwendung der symmetrisch orthonormalisierten λ - Basis direkt zur NDDO - Methode⁽²¹⁾, bei der im Vergleich mit anderen Verfahren die am wenigsten

drastischen Approximationen eingesetzt werden. Von den Zwei-Elektronen-Integralen werden nur diejenigen vernachlässigt, in denen eine Ladungsverteilung $\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B$ auftritt, bei der die Orbitale φ_{μ}^A und φ_{ν}^B an verschiedenen Zentren lokalisiert sind. Das bedeutet, daß alle Drei- und Vier-Zentren-Integrale und alle Zwei-Zentren-Hybrid- und -Austausch-Integrale vernachlässigt werden. In Kurzschreibweise läßt sich das folgendermaßen formulieren

$$(\mu^A \nu^B / \lambda^C \sigma^D) = (\mu^A \nu^A / \lambda^C \sigma^C) \delta_{AB} \delta_{CD} \quad (25)$$

Im NDDO-Verfahren in nicht-orthogonaler Basis wird für die Einelektronen-Basis-Integrale üblicherweise der gleiche Ansatz benutzt, wie bei der INDO-Methode⁽⁸⁾, jedoch bei Verwendung einer orthonormalen Basis ist dieses Vorgehen nicht angebracht. Die Ein- und Zwei-Elektronen-Basisintegrale müssen auf jeden Fall in der φ -Basis vollständig berechnet werden, um anschließend die Transformation in die λ -Basis durchführen zu können. Eine approximative Behandlung von Ein-Elektronenintegralen erübrigt sich auf diese Weise.

IV.3. Die Rüdberg-Näherung

Ein gravierender Nachteil bei der Verwendung einer orthogonalisierten Basis besteht darin, daß die Transformation (13) der Zwei-Elektronen-Integrale in die λ -Basis, trotz NDDO-Ansatz, den kompletten Satz von Elektron-Repulsions-Integralen über die φ -Basis erfordert, wodurch wiederum ein Verfahren benötigt wird, die Mehrzentren-Elektron-Wechselwirkungsintegrale über STO's entweder zu berechnen, oder über ein Näherungsverfahren zu ermitteln. Eine direkte Berechnung über STO's kommt allerdings nicht in Frage, da der dafür notwendige Rechenaufwand innerhalb eines approximativen Verfahrens nicht vertretbar ist. Für eine näherungsweise Ermittlung dieser Integrale bietet sich die Rüdberg-Näherung⁽²²⁾ an, mittels derer eine Zweizentren-Ladungsdichte

$\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B$ durch Expansion der Orbitale am Zentrum B in die Funktionen am Zentrum A und umgekehrt

$$\varphi_{\nu}^B = \sum_{\lambda}^{\infty} S_{\nu\lambda} \varphi_{\lambda}^A \quad (26a)$$

bzw.

$$\varphi_{\mu}^A = \sum_{\varrho}^{\infty} S_{\mu\varrho} \varphi_{\varrho}^B \quad (26b)$$

$$\text{mit } S_{\nu\lambda} = (\varphi_{\nu}^B | \varphi_{\lambda}^A)$$

als Linearkombination von Ein - Zentrum - Ladungsdichten geschrieben werden kann

$$\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B = \sum_{\lambda}^{\infty} S_{\nu\lambda} \varphi_{\lambda}^A \varphi_{\mu}^A = \sum_{\varrho}^{\infty} S_{\mu\varrho} \varphi_{\varrho}^B \varphi_{\nu}^B. \quad (27)$$

Im Falle kompletter Basis - Sätze an den beiden Zentren sind die Expansionen (26) exakt. Da aber ein kompletter AO - Basis - Satz im allgemeinen unendlich groß ist und man in der Praxis eine limitierte Basis verwendet, geht Gl. 27 in die Näherung

$$\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B \approx \sum_{\lambda}^{n_A} S_{\nu\lambda} \varphi_{\lambda}^A \varphi_{\mu}^A \approx \sum_{\varrho}^{n_B} S_{\mu\varrho} \varphi_{\varrho}^B \varphi_{\nu}^B. \quad (28)$$

über. Handelt es sich bei den beiden Zentren um verschiedene Atome mit unter Umständen unterschiedlich großer AO - Basis, so schreibt man Gl. 28 besser als

$$\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B \approx 1/2 \left(\sum_{\lambda}^{n_A} S_{\nu\lambda} \varphi_{\lambda}^A \varphi_{\mu}^A + \sum_{\varrho}^{n_B} S_{\mu\varrho} \varphi_{\varrho}^B \varphi_{\nu}^B \right). \quad (29)$$

Somit können alle Mehr - Zentren - Integrale $(\mu^A \nu^B | \delta^C \varrho^D)$ durch eine Linearkombination von Ein - und Zwei - Zentren - Integralen ausgedrückt werden, indem man die Rüdenberg - Näherung (29) auf beide Ladungsverteilungen $\varphi_{\mu}^A \varphi_{\nu}^B$ und $\varphi_{\delta}^C \varphi_{\varrho}^D$ anwendet:

$$\begin{aligned}
 (\mu^A \nu^B | \delta^C \varrho^D) \approx 1/4 \{ & \sum_{\gamma}^{n_A} \sum_{\sigma}^{n_C} S_{\nu\gamma} S_{\sigma\sigma} (\gamma^A \mu^A | \sigma^C \delta^C) \\
 & + \sum_{\gamma}^{n_A} \sum_{\pi}^{n_D} S_{\nu\gamma} S_{\delta\pi} (\gamma^A \mu^A | \pi^D \varrho^D) \\
 & + \sum_{\tau}^{n_B} \sum_{\sigma}^{n_C} S_{\mu\tau} S_{\sigma\sigma} (\tau^B \nu^B | \sigma^C \delta^C) \\
 & + \sum_{\tau}^{n_B} \sum_{\pi}^{n_D} S_{\mu\tau} S_{\delta\pi} (\tau^B \nu^B | \pi^D \varrho^D) \}.
 \end{aligned} \tag{30}$$

Durch Einsetzen von (30) in (13) und unter Berücksichtigung der NDDO - Näherung (25) ergibt sich für die verbleibenden Elektron - Repulsionsintegrale in der λ - Basis:

$$\begin{aligned}
 (\mu^A \nu^A | \delta^B \varrho^B)^\lambda = & \sum_C \sum_D \sum_E \sum_F \sum_P^{n_C} \sum_Q^{n_D} \sum_R^{n_E} \sum_S^{n_F} T_{\mu P} T_{\nu Q} T_{\delta R} T_{\varrho S} \\
 & * 1/4 \{ \sum_T^{n_C} \sum_V^{n_E} S_{qT} S_{sv} (t^C p^C | v^E r^E) \\
 & + \sum_T^{n_C} \sum_W^{n_F} S_{qT} S_{rw} (t^C p^C | w^F s^F) \\
 & + \sum_U^{n_D} \sum_V^{n_E} S_{pu} S_{sv} (u^D q^D | v^E r^E) \\
 & + \sum_U^{n_D} \sum_W^{n_F} S_{pu} S_{rw} (u^D q^D | w^F s^F) \}.
 \end{aligned} \tag{31}$$

Auf Grund der Verknüpfung der Transformationsmatrix $\tilde{T}$ mit der Überlappungsmatrix $\tilde{S}$ nach

$$\tilde{T} = \tilde{S}^{-1/2} \tag{32}$$

läßt sich Gl. 31 auch wie folgt vereinfacht schreiben^(22b)

$$(\mu^A \nu^B | d^B e^B)^\lambda = 1/4 \sum_C \sum_D \sum_i^{n_C} \sum_j^{n_C} \sum_k^{n_D} \sum_l^{n_D} (u_{\mu i} T_{j\nu} + T_{i\mu} v_{j\nu}) \quad (33)$$

$$* (u_{dk} T_{l\theta} + T_{kd} v_{l\theta}) (ij|kl)$$

$$\text{mit } \underline{u} = \underline{T}^\dagger \underline{S} = \underline{S}^{+1/2}$$

$$\text{und } \underline{v} = \underline{S} \underline{T} = \underline{S}^{-1/2}$$

Die erforderlichen Potenzen $\underline{S}^{+1/2}$ und $\underline{S}^{-1/2}$ der Überlappungsmatrix lassen sich leicht nach

$$\underline{S}^{+1/2} = \underline{U} \underline{\Delta}^{+1/2} \underline{U}^\dagger \quad (34)$$

und

$$\underline{S}^{-1/2} = \underline{U} \underline{\Delta}^{-1/2} \underline{U}^\dagger \quad (35)$$

ermitteln, wobei $\underline{U}$ die unitäre Matrix ist, welche $\underline{S}$ nach

$$\underline{\Delta}_{\text{diag.}} = \underline{U}^\dagger \underline{S} \underline{U} \quad (36)$$

in Diagonalform überführt.

Bei der Durchführung der Transformation nach Gl. 33 werden die Mehrzentren-Integrale nur implizit erzeugt, so daß nur die Einzentren-Coulomb- und -Austauschintegrale und die Zweizentren-Coulombintegrale in der φ -Basis berechnet werden müssen, wodurch der Rechenaufwand gegenüber einem semiempirischen Verfahren in nicht-orthogonaler Basis nur geringfügig ansteigt.

Die Qualität der Rüdberg-Näherung ist abhängig von den Expansionslängen in Gl. 29, also von der Anzahl der Atomorbitale an den jeweiligen Zentren. Aber selbst im Falle des H_2 -Moleküls, wo die Atombasis im MVBS nur aus einem einzigen 1s-Orbital pro Zentrum besteht und die Rüdberg-Näherung in die Mulliken-Näherung⁽²³⁾

übergeht, kann an Hand der exakten Integralwerte aus Tab. 1 gezeigt werden, daß die Näherung auch in diesem Fall anwendbar ist. Aus Gl. 30 erhält man für das Zwei-Zentren - Hybridintegral mit $A = B = C$ und $n_A = n_B = n_C = n_D = 1$

$$(\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_2) = 1/2 S_{\psi_1\psi_2} [(\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1) + (\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2)] \quad (37)$$

und für das Austausch - Integral mit $A = C$ und $B = D$

$$(\psi_1\psi_2|\psi_1\psi_2) = 1/2 S_{\psi_1\psi_2}^2 [(\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1) + (\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2)] \quad (38)$$

Unter Verwendung des Wertes für das Überlappungsintegral $S_{\psi_1\psi_2}$ von 0.752943 ergibt sich für das Hybridintegral ein Wert von 0.424856 a.u. (exakt: 0.425883 a.u.) bzw. für das Austauschintegral ein Wert von 0.319892 a.u. (exakt: 0.323291 a.u.). Die Abweichungen betragen dabei nur -0.24% bzw. -1.05%, was durchaus akzeptabel ist.

Bei der Transformation in die λ - Basis nach Gl. 33 erhält man für das Einzentren - Integral $(\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1)^\lambda$ einen Wert von 0.704511 a.u. (exakt: 0.706544 a.u.) und für das Zwei - Zentren - Coulombintegral $(\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2)^\lambda$ einen Wert von 0.424008 a.u. (exakt: 0.426041 a.u.). Der hierbei resultierende Fehler beträgt -0.29% bzw. -0.48% und liegt daher ebenfalls in einer akzeptablen Größenordnung.

In Ref. 22b wird die Anwendung der Rüdberg - Näherung in einer approximativen NDDO - HF - Methode unter Verwendung einer orthogonalisierten minimalen Basis beschrieben, bei der die inneren Schalen nicht vernachlässigt und keine empirischen Parameter verwendet werden. Obwohl die berichteten Totalenergien bei zwei- und dreiatomigen Molekülen weniger als 1.0 % von den exakten ab initio - Werten abweichen, ergeben sich tatsächlich signifikante Energie - Differenzen, welche die Anforderungen an chemische Genauigkeit nicht erfüllen. So liegt die Totalenergie von CO um 11.4 eV tiefer, von HF dagegen um 3.6 eV höher, von H₂O um 8.6 eV höher und von NH₃ um 11.3 eV höher als die entsprechende exakt berechnete HF - Totalenergie über eine mini-

male Basis. Diese Abweichungen liegen damit bereits in der Größenordnung der molekularen Bindungsenergien. Die Autoren berichten aber nur molekulare Totalenergien und keine Bindungs- oder Atom-Energien, so daß die Qualität der Methode in Bezug auf chemische Fragestellungen letztlich nicht beurteilt werden kann.

Nicht nur die Transformation der Elektron-Repulsionsintegrale in die λ -Basis erfordert die zusätzliche Berechnung von Integralen im Vergleich mit anderen semi-empirischen Verfahren. Bei der Transformation der Ein-Elektronenintegrale nach Gl. 12 werden unter anderem auch die Drei-Zentrenintegrale $\langle \mu^A | V^C | \nu^B \rangle$ benötigt, die in den üblichen Verfahren vernachlässigt werden. Da diese über STO's ebenfalls nicht einfach direkt erhältlich sind, ist es auch hier möglich, die Integrale nur näherungsweise zu berechnen, jedoch wurde die Lösung dieses Problems nicht mehr implementiert, da bei der Parametrisierung des Modells an Hand der zwei-atomigen Moleküle die Drei-Zentrenintegrale nicht erforderlich sind.

IV.4. Bestimmung der atomaren Parameter

IV.4.1. Wahl der Parameter des Pseudopotentials

In das Programm **SNOBCI** wurde ein Unterprogramm aufgenommen, das es ermöglicht, die Ein-Elektronen-Matrixelemente $h_{\mu\nu}$ nach Gl. 14 zu korrigieren. Wie bereits in Kap. III, bei der Behandlung des atomaren Pseudopotentials erwähnt, eignen sich nur die semi-empirischen, bzw. theoretischen F_{11} -Parameter aus Tab. 3 zur Anwendung in einer approximativen CI-Methode, wobei die semi-empirischen Parameter F_{11}^s auf Grund ihrer Korrelation mit den experimentellen D-Werten nach Gl. 22, zufriedenstellende atomare Anregungsenergien garantieren sollten.

IV.4.2. Bestimmung der atomaren Slaterexponenten

Prinzipiell ist es möglich, für die Skalierung der Atomorbitale, die an Hand von ab initio - Resultaten optimierten Atom - Exponenten von Clementi⁽¹⁹⁾ zu übernehmen. Auf Grund des semi - empirischen Ansatzes aber, stellt es keinen Widerspruch dar, neue, modellintern optimierte atomare Exponenten zu bestimmen. Dadurch erhält man auch die Möglichkeit, die molekularen Exponenten ebenfalls modellintern in konsistenter Weise zu behandeln.

Mit Hilfe eines **ATOMCI** - Programms^(11a), das im Rahmen des gewählten, semi - empirischen Modells, CVSCI - Rechnungen an den Atomen durchführt, wurden in einer Reihe von Kalkulationen, optimale atomare Slaterexponenten nach dem Variationsprinzip für die Grund - und angeregten Zustände der Atome Li bis F bestimmt. Dazu wurden die Slaterexponenten ξ_{2s} und ξ_{2p} unabhängig voneinander variiert, um innerhalb des semi - empirischen Modells, die tiefste elektronische Energie des jeweiligen Zustandes zu ermitteln. Für die 1s - Orbitale wurden die Clementi - Exponenten beibehalten, da diese nur für die Berechnung der bei der Pseudopotentialkorrektur benötigten Überlappungsintegrale zwischen den inneren Schalen und den Valenzorbitalen verwendet werden. Dies läßt sich rechtfertigen, da aus chemischer Erfahrung und aus theoretischen Untersuchungen bekannt ist, daß die inneren Schalen nur einen relativ geringen Einfluß auf die chemische Bindung ausüben. Eine Variation der 1s - Exponenten führt, auch über die Pseudopotentialkorrektur, in erster Näherung nur zu einer Verschiebung der Potentialkurven bzw. - Hyperflächen auf der Energieskala, so daß Energiedifferenzen davon weitgehend unberührt bleiben.

Die resultierenden optimierten Valenzschalen - Exponenten der Grundzustände in Tab. 4 besitzen ähnliche Werte wie die entsprechenden Clementi - Exponenten, zeigen aber meist eine entgegengesetzte Aufspaltung zwischen s - und p - Exponent. Die optimierten Exponenten der angeregten Zustände dagegen weichen zum Teil erheblich von den Clementi - Werten ab, aber ein Vergleich der minimalen Atomenergien, die mit den

optimierten Exponenten des jeweiligen Zustandes berechnet wurden, mit den Energien, die mit den Exponenten des jeweiligen Grundzustandes erhalten wurden, zeigt, daß auch für die angeregten Zustände die Grundzustandsexponenten in guter Näherung verwendet werden können. Die berechneten atomaren Anregungsenergien sind insgesamt etwas zu groß, aber da die Abweichungen von den experimentellen Referenzwerten nicht mehr als 20% betragen, können die Resultate im Rahmen eines semi-empirischen Modells durchaus zufriedenstellen.

Tab.4. Variationsmäßig optimierte Orbitalexponenten und Valenzschalen-energien der Atome der ersten Periode unter Verwendung der semi-empirischen Pseudopotentialparameter F_{11}^{sc} aus Tab. 3.

Atom	Konf.	Zust.	ζ_{2s}	ζ_{2p}	$E_{\min}(\text{ev})^a$	$E(\text{ev})^b$	$\Delta E_{\text{ber}}(\text{ev})$	$E_{\text{exp}}(\text{ev})^c$	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{ev})$
Li	2s	² S	0.5848	--- ^d	-5.047	-5.047	---	-5.388	---
	2p	² P°	--- ^d	0.5000	-3.401	-3.401	1.645	---	1.848
Be	2s'	¹ S	0.8952	0.9377	-26.008	---	---	-27.538	---
			0.9042	0.8543	---	-25.957	0.000	---	0.000
	2s'p	³ P°	0.9042	0.8543	-23.413	-23.413	2.544	---	2.725
		¹ P°	0.9812	0.5002	-20.082	-19.586	6.371	---	5.278
	2p'	³ P	--- ^d	0.8359	-19.015	-19.006	6.951	---	7.402
		¹ D	--- ^d	0.8148	-18.068	-18.025	7.932	---	7.053
		¹ S	0.6028	0.7877	-15.725	-15.386	10.571	---	8.865
B	2s'2p	² P°	1.1657	1.1994	-66.331	-66.331	---	-71.376	---
	2s2p'	⁴ P	1.1940	1.1945	-64.012	-63.994	2.337	---	3.572
		³ D	1.1748	1.1495	-60.092	-60.036	6.295	---	5.933
		¹ S	1.1831	1.1105	-58.146	-57.971	8.360	---	7.880
		² P	--- ^d	1.1719	-56.054	-56.251	10.080	---	8.992
	2p'	⁴ S°	1.1199	1.1719	-56.054	-56.023	10.308	---	12.031
		² D°	--- ^d	1.1508	-54.054	-53.958	12.373	---	12.373
		² P°	0.7979	1.1465	-51.949	-51.612	14.719	---	---

Tab.4. Fortsetzung

Atom	Konf.	Zust.	ζ_{2s}	ζ_{2p}	$E_{\min}(\text{ev})^a$	$E(\text{ev})^b$	$\Delta E_{\text{ber}}(\text{ev})$	$E_{\text{exp}}(\text{ev})^c$	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{ev})$
C	$2s^2 2p^2$	2P	1.4755	1.5277	-139.192	-139.192	---	-147.977	---
		1D	1.4794	1.5013	-137.454	-137.439	1.754		1.260
		1S	1.5261	1.5306	-137.063	-137.009	2.183		2.680
	$2s 2p^3$	$^4S^o$	1.4945	1.4779	-136.350	-136.279	2.913		4.179
		$^2D^o$	1.5037	1.4951	-131.150	-131.102	8.090		7.942
		$^3P^o$	1.5070	1.4792	-129.442	-129.348	9.844		9.327
		$^1D^o$	1.4429	1.4751	-124.684	-124.550	14.642		(12.132)
		$^3S^o$	1.3667	1.5097	-124.097	-123.905	15.287		13.114
		$^1P^o$	1.4531	1.4555	-123.002	-122.796	16.396		(14.860)
	$2p^4$	3P	1.0140	1.4861	-119.004	-118.785	20.407		---
		1D	1.0282	1.4749	-117.304	-117.031	22.161		---
		1S	0.9765	1.4714	-113.603	-112.929	26.263		---
N	$2s^2 2p^3$	$^4S^o$	1.7775	1.8652	-252.807	-252.807	---	-266.891	---
		$^2D^o$	1.7833	1.8380	-246.619	-249.595	3.212		2.384
		$^2P^o$	1.7952	1.8246	-248.636	-248.576	4.231		3.576
	$2s 2p^4$	4P	1.8295	1.8299	-241.840	-241.740	11.067		10.930
		2D	1.8036	1.8099	-235.778	-235.631	17.177		15.028
		2S	1.8092	1.7918	-232.677	-232.419	20.388		---
		2P	1.7205	1.8141	-230.050	-229.836	22.971		---
	$2p^5$	$^2P^o$	1.2053	1.8090	-219.893	-219.400	33.408		---
O	$2s^2 2p^4$	3P	2.0704	2.1752	-410.009	-410.009	---	-433.073	---
		1D	2.0737	2.1621	-407.519	-407.512	2.497		1.975
		1S	2.0908	2.1462	-405.574	-405.528	4.481		4.180
	$2s 2p^5$	$^3P^o$	2.1068	2.1469	-393.231	-393.167	16.841		15.650
		$^1P^o$	2.0289	2.1402	-384.040	-383.919	26.090		(23.528)
	$2p^6$	1S	1.3873	2.1366	-367.911	-367.358	42.650		---
F	$2s^2 2p^5$	$^2P^o$	2.3554	2.4986	-624.294	-624.294	---	-658.766	---
	$2s 2p^6$	2S	2.3725	2.4725	-600.678	-600.626	23.667		(21.023)

a) Berechnet mit den optimalen Exponenten des jeweiligen Zustandes; b) Berechnet mit den optimalen Exponenten des Grundzustandes (Ausnahme Be); c) exp. Werte aus Ref. 24; d) Die elektronische Energie des Zustandes ist von diesem Exponenten unabhängig;

IV.5. Bestimmung der molekularen Parameter

IV.5.1. Molekulare Slaterexponenten

Aus ab initio-Rechnungen an zwei-atomigen Molekülen, insbesondere am H_2 -System, ist bekannt, daß die optimalen molekularen Slaterexponenten, d. h. diejenigen Exponenten, mit denen die tiefste elektronische Energie erhalten wird, bei kurzen Abständen größer werden, als die entsprechenden atomaren Exponenten. Um diesem Befund Rechnung zu tragen, wurde eine entsprechende Änderung des Formalismus in SNOBCI implementiert.

In erster Näherung erwartet man eine Abstandsabhängigkeit der Exponenten, die sich in exponentieller Form darstellen läßt:

$$\xi(r) = \xi_{\infty} + \xi \exp(-\eta r_b) \quad (39)$$

ξ_{∞} : atomarer Slaterexponent

ξ, η : Parameter der Abstandsabhängigkeit

r_b : Atomabstand in Bohr

Prinzipiell ist es möglich, die Abstandsparameter ξ und η in Gl. 39 zu bestimmen, indem für alle zwei-atomigen Moleküle XY an verschiedenen Abständen die Slaterexponenten nach dem Variationsprinzip ermittelt werden und durch die resultierenden Wertepaare eine Exponentialfunktion entsprechend Gl. 39, nach der Methode der kleinsten Quadrate gelegt wird. Die so ermittelten Abstandsparameter benutzt man, um bei molekularen Rechnungen, die Slaterexponenten der Atome in Abhängigkeit ihrer Umgebung zu bestimmen. Dabei geht man so vor, daß in einem polyatomaren System für jedes Zentrum X der räumlich nächste Nachbar Y ermittelt wird, unabhängig davon, ob eine chemische Bindung zwischen X und Y existiert. Unter Verwendung dieses kürzesten Abstandes und der Abstandsparameter des Paares XY (ξ_{XY} und η_{XY}), werden die moleku-

laren Exponenten des Zentrums X nach Gl. 39 berechnet und für alle Wechselwirkungen mit allen anderen Zentren verwendet. Dabei werden im Allgemeinen Atome des gleichen Typs nicht notwendigerweise identische Orbitalexponenten erhalten. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß die Wechselwirkungen über kurze Entfernungen besonders berücksichtigt werden, da diese den größten Einfluß auf die molekulare Energie ausüben.

An Hand der Systeme H_2 , Li_2 , C_2 , N_2 und F_2 wurden zunächst Exponentenoptimierungen an den jeweiligen experimentellen Bindungsabständen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß nur im Falle des H_2 -Moleküls, der erwartete Anstieg des Orbital-exponenten tatsächlich eintritt, während in allen anderen Fällen die Exponenten bei kurzen Abständen abnehmen (s. Tab. 5).

Die berechneten Valenzschalenenergien am H_2 -Molekül, mit einem optimierten Exponenten von 1.201, stimmen bereits erstaunlich gut mit den experimentellen bzw. nicht-empirischen Energien überein. Dagegen weichen die übrigen Resultate in Tab. 5 sehr deutlich von den Referenzwerten ab. Insbesondere die berechneten Bindungsenergien erreichen beinahe doppelt so große Werte wie die Energien aus dem Experiment.

Zwischen den atomaren bzw. den an den Gleichgewichtsabständen optimierten Exponenten existiert, abgesehen von H_2 , kein gravierender qualitativer Unterschied. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Abstandsabhängigkeit des Slaterexponenten nur im Falle des H_2 -Moleküls (Abb. 1) explizit zu berücksichtigen und in allen anderen Fällen die atomaren Exponenten zu benutzen.

Tab.5. Resultate von SNOBCI-Kalkulationen an den zwei-atomigen Molekülen unter Verwendung der atomaren (2. Zeile) und der an den experimentellen Gleichgewichtsabständen optimierten (3. Zeile) Exponenten. (Alle Energien in eV)

Mol.	ζ_s	ζ_p	$E_{B,HF}$	E_B	E_{MEC}	HF-Orbitalenergien		
H_2	n.emp. ^a		-3.64	-4.75	-1.11	σ_g		
	1.0000	---	-2.52	-2.96	-0.44	-16.18		
	1.2010	---	-3.54	-4.09	-0.55	-16.91		
						-16.18		
Li_2	n.emp.		-0.17	-1.07	-0.90	σ_g		
	0.5848	0.5000	+0.06	-1.55	-1.61	-4.94		
	--- ^b	---				-4.74		
C_2	n.emp.		-0.79	-6.33	-5.54	σ_g	σ_u	π_u
	1.4755	1.5277	-10.25	-14.96	-4.71	-28.88	-14.08	-12.64
	1.4472	1.4211	-11.70	-15.79	-4.09	-31.41	-18.47	-13.86
						-34.48	-20.97	-16.03
N_2	n.emp.		-5.33	-9.91	-4.58	σ_g	σ_u	σ_g π_u
	1.7775	1.8652	-13.86	-17.40	-3.54	-40.10	-21.77	-17.28 -16.75
	1.7120	1.7924	-14.54	-17.83	-3.29	-42.62	-26.66	-16.76 -17.53
						-44.55	-28.52	-18.10 -19.06
F_2	n.emp.		+1.06	-1.66	-2.72	σ_g	σ_u	π_u σ_g
	2.3554		-0.53	-3.15	-2.62	-47.80	-40.68	-21.91 -20.30
	2.3554	2.4986	-0.53	-3.15	-2.62	-42.59	-40.27	-15.90 -15.14
	2.3663	2.4672	-0.62	-3.19	-2.57	-42.99	-40.75	-16.33 -15.64

a) Nicht-empirische Referenzwerte aus Ref. 11a; b) Variation konvergierte nicht.

Die mit einem abstandsabhängigen Slaterexponenten ($\xi_{HH} = 1.02531$, $\eta_{HH} = 1.220127$) berechnete Potentialkurve von H_2 (Abb. 2) weist bereits ohne semi-empirische Adjustierung des Modells, mit einer berechneten Bindungsenergie von 4.08 eV (exp.: 4.75 eV) und einem Bindungsabstand von 0.763 Å (exp.: 0.741 Å) sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Die berechneten Potentialkurven der übrigen homonuklearen zwei-atomigen Moleküle bieten dagegen ein niederschmetterndes Bild. Wie schon an Hand der Resultate in Tab. 5 zu erkennen war, werden durch das Modell die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen extrem überbetont. Die Folge

davon sind viel zu große Bindungsenergien.

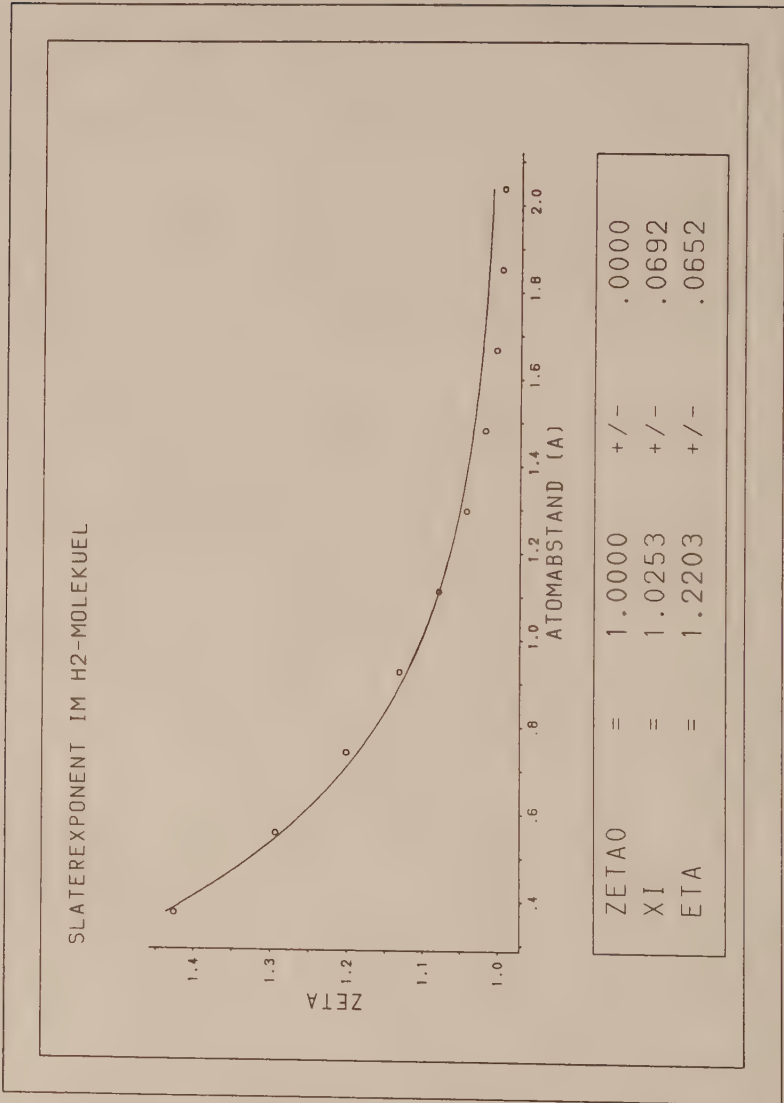


Abb.1. Abstandsabhängigkeit des Slaterexponenten im H₂ - Molekül.

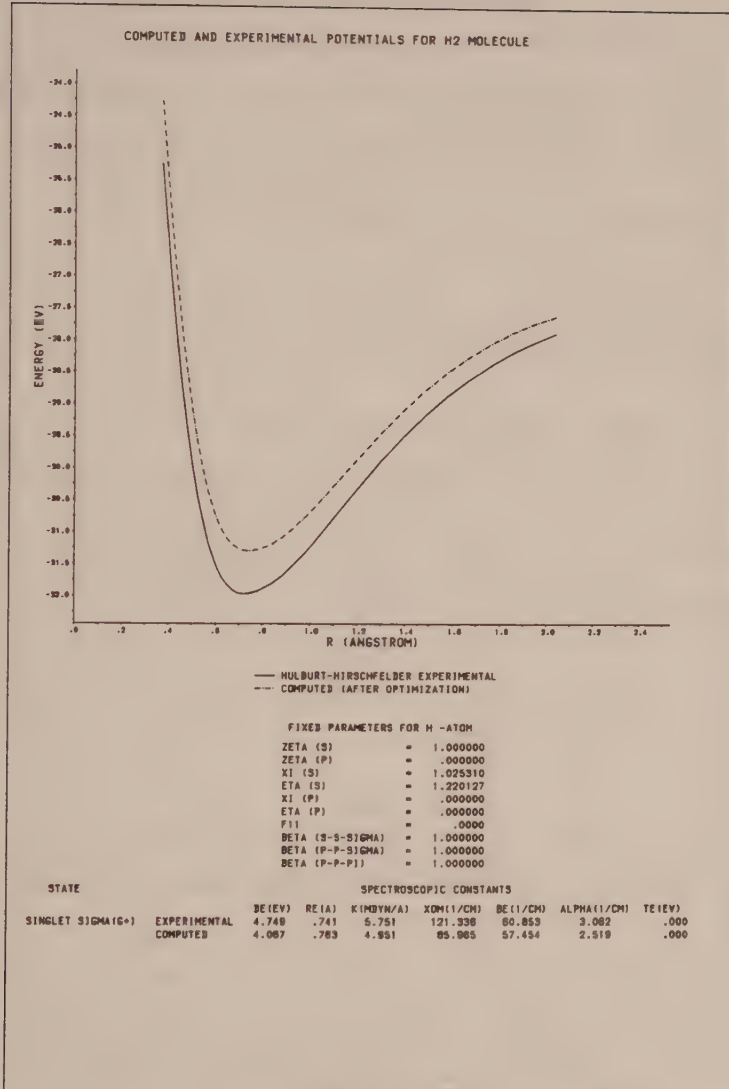


Abb.2. Potentialkurve von H₂ ohne semiempirische Adjustierung.

Noch drastischer manifestiert sich dieser Effekt in den berechneten Potentialkurven der zwei-atomigen Moleküle, demonstriert an Hand des N_2 -Moleküls in Abb. 3, wo die berechnete Totalenergie im chemisch vernünftigen Bereich überhaupt kein Minimum aufweist, sondern bei kurzen Abständen praktisch ins Bodenlose abfällt.

Bereits zu diesem Zeitpunkt war es daher auf Grund der alarmierend schlechten Resultate fraglich, ob durch eine semi-empirische Skalierung der bindenden Wechselwirkungen dieser Defekt des Modells überhaupt kompensierbar ist und wenn, ob die dann resultierenden Ergebnisse noch einen Sinn ergeben.

IV.5.2. Bestimmung molekularer Bindungsparameter

In semi-empirischen Verfahren werden neben atomaren, auch justierbare molekulare Parameter verwendet, um die modellspezifischen Defekte zumindest teilweise auszugleichen. Hierzu werden üblicherweise die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ nicht berechnet, sondern auf der Basis der Mulliken-Näherung⁽²³⁾ mittels eines Bindungsparameters β_{AB}^0 proportional zum Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ gesetzt:

$$\beta_{\mu\nu} = \langle \mu | T - V^A - V^B | \nu \rangle \approx \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (40)$$

mit $\beta_{AB}^0 = 1/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0)$

Die semiempirischen Parameter β_A^0 werden dabei so gewählt, daß die Resultate von ab initio-SCF-Rechnungen mit minimaler Basis bestmöglich reproduziert werden⁽⁸⁾.

Da in der hier beschriebenen Methode alle Ein-Elektronenintegrale in der φ -Basis berechnet werden müssen, wird durch die Näherung (40) keine Rechenzeiterparnis erzielt. Außerdem ist es vorteilhafter, die Resonanzintegrale explizit zu berechnen, da die Mulliken-Näherung insbesondere bei der Approximation der Integrale der kinetischen Energie $\langle \mu | T | \nu \rangle$ versagt.

Um dennoch eine semiempirische Parametrisierung der Resonanzintegrale durchführen zu können, ist es besser, diese tatsächlich zu berechnen und mittels eines semi-empirisch ermittelten Bindungsparameters β_{AB}^0 zu skalieren.

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 \beta_{\mu\nu}^0 = \beta_{AB}^0 \langle \mu | T - V^A - V^B | \nu \rangle \quad (41)$$

Die β_{AB}^0 können dann prinzipiell durch Anpassung von berechneten CVSCI-Potentialkurven an experimentelle Hulburt-Hirschfelder-Potentiale zwei-atomiger Moleküle, nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden, wie in Ref. 11a ausführlich beschrieben. Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß durch die Parametrisierung des Modells an Hand der CI-Wellenfunktion, nur der Anteil der Elektronenkorrelation über die Parameter in das Modell aufgenommen wird, der durch die reine Valenzschalen-CI-Rechnung nicht erfaßt werden kann.

Die Aufrechterhaltung der Rotationsinvarianz des Modells erfordert, daß die Resonanzintegrale bereits in der φ -Basis in einem lokalen Koordinatensystem^(11a,18,25) skaliert werden und die Ein-Elektronenmatrix dann anschließend komplett in die orthogonale Basis transformiert wird. Hierbei tritt allerdings das Problem auf, daß durch die Skalierung die Balance zwischen Ein- und Zwei-Zentrenintegralen verlorengeht. Daraus resultiert der dramatische Effekt, daß bei der Transformation in die λ -Basis die Ein-Zentren-Ein-Elektronenintegrale, besonders bei kleinen Skalierungsfaktoren ($\beta_{AB}^0 < 0.8$) betragsmäßig sehr groß werden. Die Konsequenz daraus ist, daß trotz Reduktion der bindenden Wechselwirkungen, durch kleine Skalierungsfaktoren, artifiziell eine drastische Absenkung der molekularen elektronischen Energie erfolgt und damit eine vermeintliche Bindungszunahme.

Dieser pathologische Effekt durch die Resonanzintegral-Skalierung konnte innerhalb des gewählten Modells nicht eliminiert werden und verhinderte damit eine Parametrisierung, da es nicht möglich war, die notwendige Reduktion der CI-Bindungsenergien zu erreichen. Da das semiempirische Modell aber ohne Skalierung der β -Integrale völlig

unbrauchbare Resultate liefert, wurde es notwendig, den eingeschlagenen Weg aufzugeben und eine völlig neue Methode zur Durchführung approximativer, quantenchemischer Rechnungen zu erarbeiten.

V. Ein approximatives "semi - ab - initio" - Rechenverfahren

Hauptgrund für die Entwicklung semi - empirischer Methoden war und ist die Möglichkeit, durch Vernachlässigung und empirische Bestimmung eines Großteils der Basis - Integrale, den Hauptteil des, in einem ab initio - Verfahren notwendigen Rechenaufwandes einzusparen. Dieser Vorteil wirkt sich aber nur bei HF - Verfahren voll aus, da bei CI - Verfahren die eigentliche CI - Rechnung den Hauptanteil des Rechenaufwandes beansprucht und bzgl. der CI - Expansion kein Unterschied zwischen einem semi - empirischen und einem ab initio - Verfahren mit identischer AO - Basis besteht. D. h. eine approximative ab initio - CI - Methode mit minimaler Valenzbasis, bei der die Elektronen der inneren Schalen nicht explizit berücksichtigt, sondern über ein Pseudopotential approximativ erfaßt werden, erfordert nur bei der Berechnung der Mehr - Zentren - Elektron - Repulsionsintegrale einen höheren Rechenaufwand, als ein semiempirisches NDDO - CI - Verfahren.

Vorteil einer kleinen Basis ist, daß die Dimension der CI - Expansion relativ klein bleibt, aber dies hat wiederum zur Folge, daß die Qualität der resultierenden Wellenfunktion relativ schlecht wird, im Vergleich zu Rechnungen mit großer Basis. Bei Verwendung einer minimalen Valenzbasis ist daher die Einführung eines molekularen semi - empirischen Parameters notwendig, der die Defekte der kleinen Basis zumindest teilweise kompensiert. Auf diese Weise gelangt man zu einem Verfahren, das basierend auf einer approximativen ab initio Methode, zusätzlich durch semi - empirische Parameter korrigiert wird. Man kann daher von einem "semi - ab - initio" - Verfahren sprechen, im Gegensatz zu den üblichen semi - empirischen Verfahren, wo ein Großteil der Basis - Integrale approximativ behandelt wird und reinen ab initio - Methoden, wo keinerlei empirische Parameter Verwendung finden.

V.1. Die Berechnung quantenchemischer Integrale über STO's durch Expansion in GTO's

Ein grundlegendes Problem bei der Entwicklung aller (auch approximativer) ab initio - CI - Verfahren ist die Notwendigkeit, daß alle Basis - Integrale berechnet, gespeichert und in die MO - Basis transformiert werden müssen. Hierbei bereitet insbesondere die große Zahl von Mehrzentren - Zwei - Elektronen - Integralen Schwierigkeiten, die über STO's nur mittels sehr langsamer, numerischer Integrationsverfahren⁽²⁶⁾ erhältlich sind. Diese Problematik führte dazu, daß nach Wegen gesucht wurde, die aufwendigen Integrationsverfahren über STO's durch Wahl anderer Basis - Funktionen zu vermeiden.

Für diesen Zweck wurden sogenannte GTO's ("Gaussian Type Orbitals") vorgeschlagen, über die sich quantenchemische Integrale besonders leicht berechnen lassen. Gravierendster Nachteil der GTO's aber ist ihr falsches Randverhalten am Orbitalzentrum, so daß es nicht möglich ist, ein STO einfach durch ein GTO zu ersetzen. Um eine Wellenfunktion vergleichbarer Qualität zu erhalten, wie dies mit einer minimalen STO - Basis möglich ist, benötigt man eine wesentlich größere Zahl von GTO's, so daß die resultierende GTO - Basis nur noch wenig Bezug zu der aus chemischer Erfahrung abgeleiteten minimalen STO - Basis besitzt. Außerdem steigt die Zahl der zu berechnenden quantenchemischen Integrale mit der Zahl der Basis - Funktionen enorm an (s. Tab. 6), wodurch man bei Verwendung einer GTO - Basis sehr schnell Probleme mit der Speicherung und Handhabung bekommt.

Im Jahre 1950 wurde daher von Boys⁽²⁷⁾ eine Methode vorgeschlagen, in der die chemische Anschaulichkeit und Kompaktheit der STO - Basis, mit den rechnerischen Vorteilen der Gauß - Orbitale kombiniert wird. In dieser Methode wird jedes STO durch eine Linearkombination von GTO's dargestellt, so daß die quantenchemischen Integrale über STO's effektiv durch Integration über GTO's erhalten werden. In der Praxis hat sich gezeigt, daß drei bis sechs GTO's pro STO ausreichen, um bei LCAO - MO - Rechnungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Resultate zu erreichen.

Tab.6. Anzahl der Zwei - Elektronen - Integrale
in Abhängigkeit von der Zahl n der
Basis - Funktionen.

n	$(\mu\nu \lambda\sigma)^a$
10	1 540
20	22 155
30	108 345
50	813 450
100	12 753 775
200	202 015 050

a) In diesen Zahlen ist bereits berücksichtigt, daß auf Grund
von Index - Permutationen folgende Gleichheiten auftreten:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu)$$

Ein STO Φ der allgemeinen Form⁽⁸⁾

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R_i(r) Y_{jk}(\theta, \varphi) \quad (42)$$

das sich aus einem Radialanteil $R_i(r)$

$$R_i(r) = (2\xi)^{1+1/2} [(2i)!]^{-1/2} r^{i-1} \exp(-\xi r) \quad (43)$$

und einem angularen Anteil, der entsprechenden harmonischen Funktion $Y_{jk}(\theta, \varphi)$ ("spherical harmonic") zusammensetzt, läßt sich durch eine genügend große Anzahl n_G von kartesischen Gauß - Funktionen χ der allgemeinen Form

$$Q_{lmn}(r) = x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2) = g(\alpha, l, m, n) = g(\alpha) \quad (44)$$

beliebig genau approximieren. Das normierte Slaterorbital Φ ergibt sich damit in der Gauß - Expansion zu

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \sum_k^{n_G} d_k N_k x^l y^m z^n \exp(-\alpha_k r^2) = \sum_k^{n_G} d_k N_k g(\alpha_k) \quad (45)$$

Die Expansionskoeffizienten d_k und die Gauß-Exponenten α_k werden durch least-squares-Anpassung der Expansion (45) an das jeweilige STO gewonnen⁽²³⁾. Dabei genügt es, für jeden STO-Typ (1s, 2s, 2p, 3s, etc.) nur eine Standardexpansion für einen Slaterexponenten von $\xi = 1.000$ zu bestimmen, da nach einem wichtigen Theorem^(28a) gilt:

$$R_{1j}(r, \xi) = \sum_k^{n_G} d_k N_k x^l y^m z^n \exp(-\xi^2 \alpha_k^{st} r^2) \quad (46)$$

α_k^{st} = Standard-Gauß-Exponent für $\xi=1.000$

Die Normierungsfaktoren N_k ermittelt man durch Berechnung des Überlappungsintegrals $\langle g(\alpha_k) | g(\alpha_k) \rangle$

$$N_k^2 = \langle g(\alpha_k) | g(\alpha_k) \rangle \quad (47)$$

Alle s-STO's, auch höherer Hauptquantenzahlen, werden durch 1s-GTO's expandiert, mit $l = m = n = 0$, da die Integration über s-GTO's höherer Quantenzahlen deutlich aufwendiger ist. Ebenso werden alle p-STO's durch einfache p-GTO's approximiert.

Man erhält damit die folgenden Expansionen für die Radialanteile der STO's:

$$\Phi_{1s}(\xi) = \sum_k^n d_k^{1s} N_k^{1s} \exp(-\xi^2 \alpha_k^{1s} r^2) \quad (48a)$$

$$\Phi_{2s}(\xi) = \sum_k^n d_k^{2s} N_k^{2s} \exp(-\xi^2 \alpha_k^{2s} r^2) \quad (48b)$$

$$\Phi_{2p_x}(\xi) = \sum_k^n d_k^{2p} N_k^{2p} x \exp(-\xi^2 a_k^{2p} r^2) \quad (48c)$$

$$\Phi_{2p_y}(\xi) = \sum_k^n d_k^{2p} N_k^{2p} y \exp(-\xi^2 a_k^{2p} r^2) \quad (48d)$$

etc.

Die Ein - Elektronen - Integrale $\langle \mu^A | \hat{O} | \nu^B \rangle$ über STO's ergeben sich durch Anwendung der Gauß - Expansion (45) zu:

$$\langle \mu^A | \hat{O} | \nu^B \rangle = \sum_a^{PA} \sum_b^{PB} d_a^\mu N_a^\mu d_b^\nu N_b^\nu \langle g(a_a^\mu) | \hat{O} | g(a_b^\nu) \rangle \quad (49)$$

die Elektron - Repulsions - Integrale zu

$$(\mu^A \nu^B \mid \lambda^C \sigma^D) = \sum_a^{PA} \sum_b^{PB} \sum_c^{PC} \sum_d^{PD} d_a^\mu N_a^\mu d_b^\nu N_b^\nu d_c^\lambda N_c^\lambda d_d^\sigma N_d^\sigma \quad (50)$$

$$* (g(a_a^\mu) g(a_b^\nu) \mid g(a_c^\lambda) g(a_d^\sigma))$$

Obwohl man mehrere Gauß - Funktionen benötigt um ein STO zu approximieren und damit bei einer quantenchemischen Rechnung wesentlich mehr Basis - Integrale über GTO's berechnet werden müssen, ergeben sich durch die Gauß - Expansion deutliche Vorteile. Da nach dem Produkt - Theorem⁽²⁹⁾

$$g_1(\alpha_1, A) g_2(\alpha_2, B) = k g(\gamma, P) \quad (51)$$

$$\text{mit } \gamma = \alpha_1 + \alpha_2$$

$$k = \exp[-\alpha_1 \alpha_2 (\overline{AB})^2 / \gamma]$$

ein Produkt von zwei 1s - GTO's an den Zentren A und B wieder ein 1s - GTO ergibt, dessen Zentrum P auf der Verbindung zwischen A und B liegt, lassen sich alle Drei - und Vier - Zentren - Integrale auf Zwei - Zentren - Integrale zurückführen, die relativ leicht und vor allem sehr schnell berechnet werden können. Dieses Prinzip läßt sich auch auf

p-GTO's ausdehnen⁽²⁹⁾, so daß die Basis-Integrale über GTO's mit erheblich weniger Rechenaufwand erhältlich sind, als über STO's.

In einem Artikel von Saunders⁽²⁹⁾ wird die grundlegende mathematische Theorie und die notwendige Vorgehensweise bei der Berechnung quantenchemischer Integrale über Gauß-Funktionen ausführlich dargestellt, so daß hier nur die Resultate der teilweise sehr umfangreichen Ableitungen zusammengefaßt werden.

Das Überlappungsintegral über GTO's ergibt sich zu:

$$\langle g(\alpha_a^A) | g(\alpha_b^B) \rangle = \exp[-\alpha_a \alpha_b (\overline{AB})^2 / \gamma] I_x I_y I_z \quad (52)$$

$$\text{mit } I_x = (\pi/\gamma)^{1/2} \sum_{i=0}^{(l_a+l_b)/2} f_{2i}(l_a, l_b, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i}$$

$$I_y = (\pi/\gamma)^{1/2} \sum_{j=0}^{(m_a+m_b)/2} f_{2j}(m_a, m_b, \overline{PA}_y, \overline{PB}_y) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j}$$

$$I_z = (\pi/\gamma)^{1/2} \sum_{k=0}^{(n_a+n_b)/2} f_{2k}(n_a, n_b, \overline{PA}_z, \overline{PB}_z) \frac{(2k-1)!!}{(2\gamma)^k}$$

$$\gamma = \alpha_a + \alpha_b;$$

$$\overline{PA}_x = P_x - A_x, \quad \overline{PB}_x = P_x - B_x, \text{ etc.}$$

$$P_x = \frac{\alpha_a A_x + \alpha_b B_x}{\alpha_a + \alpha_b}, \text{ etc.}$$

$$f_{2i}(l_a, l_b, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) = \sum_{r=0}^{l_a} \sum_{s=0}^{l_b} (\overline{PA}_x)^{l_a-r} (\overline{PB}_x)^{l_b-s} \binom{l_a}{r} \binom{l_b}{s}, \text{ etc.}$$

Das Integral der kinetischen Energie über GTO's ergibt sich zu

$$\langle g(\alpha_a^A) | \hat{T} | g(\alpha_b^B) \rangle = I_x + I_y + I_z \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } I_x = & 1/2 (l_a l_b \langle -1 | -1 \rangle_x + 4\alpha_a \alpha_b \langle +1 | +1 \rangle_x \\ & - 2\alpha_a l_b \langle +1 | -1 \rangle_x - 2\alpha_b l_a \langle -1 | +1 \rangle_x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_y = & 1/2 (m_a m_b \langle -1 | -1 \rangle_y + 4\alpha_a \alpha_b \langle +1 | +1 \rangle_y \\ & - 2\alpha_a m_b \langle +1 | -1 \rangle_y - 2\alpha_b m_a \langle -1 | +1 \rangle_y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_z = & 1/2 (n_a n_b \langle -1 | -1 \rangle_z + 4\alpha_a \alpha_b \langle +1 | +1 \rangle_z \\ & - 2\alpha_a n_b \langle +1 | -1 \rangle_z - 2\alpha_b n_a \langle -1 | +1 \rangle_z) \end{aligned}$$

$$\langle -1 | -1 \rangle_x = \int g(\alpha_a, A, [l_a - 1], m_a, n_a) g(\alpha_b, B, [l_b - 1], m_b, n_b) d\tau; \text{ etc.}$$

Das Kern - Attraktions - Integral über GTO's ergibt sich zu

$$\langle g(\alpha_a^A) | \hat{V}^C | g(\alpha_b^B) \rangle = \quad (54)$$

$$2\pi (k/\gamma) \sum_{i=0}^{(l_a+l_b)} \sum_{j=0}^{(m_a+m_b)} \sum_{k=0}^{(n_a+n_b)} X_i Y_j Z_k F_{i+j+k}[\gamma(\overline{PC})^2]$$

$$\text{mit } X_i = \sum_{l=0}^{(l_a+l_b)} \sum_{q=0}^{l/2} \sum_{t=0}^{L/2} \frac{l! f_l(l_a, l_b, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x)}{q! t! (L-2t)!} (-1)^t \epsilon^{q+t} (\overline{CP}_x)^{L-2t}$$

$$Y_j = \sum_{m=0}^{(m_a+m_b)} \sum_{r=0}^{m/2} \sum_{u=0}^{M/2} \frac{m! f_m(m_a, m_b, \overline{PA}_y, \overline{PB}_y)}{r! u! (M-2u)!} (-1)^u \epsilon^{r+u} (\overline{CP}_y)^{M-2u}$$

$$Z_k = \sum_{n=0}^{(n_a+n_b)} \sum_{s=0}^{n/2} \sum_{v=0}^{N/2} \frac{n! f_n(n_a, n_b, \overline{PA}_z, \overline{PB}_z)}{s! v! (N-2v)!} (-1)^v \epsilon^{s+v} (\overline{CP}_z)^{N-2v}$$

$$F_{i+j+k}[\gamma(\overline{PC})^2] = \int_0^1 dt \, t^{2(i+j+k)} \exp\{-[\gamma(\overline{PC})^2] t^2\}$$

$$k = \exp[-\alpha_a \alpha_b (\overline{AB})^2 / \gamma]$$

$$\varepsilon = 1/(4\gamma)$$

$$f_1(l_a, l_b, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) = \sum_{g=0}^{l_a} \sum_{h=0}^{l_b} (\overline{PA}_x)^{l_a-g} (\overline{PB}_x)^{l_b-h} \binom{l_a}{g} \binom{l_b}{h}, \text{ etc.}$$

$$L = 1-2q, \text{ etc.}$$

Das Elektron - Repulsionsintegral über GTO's ergibt sich zu

$$(g(\alpha_a) g(\alpha_b) \mid g(\alpha_c) g(\alpha_d)) = \frac{2\pi^{5/2} k_1 k_2}{\gamma_1 \gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_2)^{1/2}} \sum_i \sum_j \sum_k X_i Y_j Z_k F_{i+j+k}[(\overline{PQ})^2/(4\delta)] \quad (55)$$

$$\text{mit } k_1 = \exp[-\alpha_a \alpha_b (\overline{AB})^2 / \gamma_1]; \quad k_2 = \exp[-\alpha_c \alpha_d (\overline{CD})^2 / \gamma_2]$$

$$\gamma_1 = \alpha_a + \alpha_b; \quad \gamma_2 = \alpha_c + \alpha_d;$$

$$\varepsilon_1 = 1/(4\gamma_1); \quad \varepsilon_2 = 1/(4\gamma_2)$$

$$X_1 = \sum_{L, L', t}^{(L+L'-t=1)} H_L^x H_{L'}^x \frac{(L+L')! (-1)^t (\overline{PQ}_x)^{L+L'-2t}}{t! (L+L'-2t)! \delta^{(L+L'-t)}}$$

$$\begin{aligned} L &= 0 \text{ bis } l_a + l_b \\ L' &= 0 \text{ bis } l_c + l_d \\ t &= 0 \text{ bis } (L+L')/2 \end{aligned}$$

$$H_L^x = \sum_{l, q}^{(1-2q=L)} (-1)^l f_1(l_a, l_b, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) \frac{\varepsilon_1^{1-q} l!}{q! L!}$$

$$\begin{aligned} l &= 0 \text{ bis } l_a + l_b \\ q &= 0 \text{ bis } l/2 \end{aligned}$$

$$H_L^X = \sum_{L', q'}^{(1'-2q'=L')} f_{1'}(l_c, l_d, \overline{QC}_X, \overline{QD}_X) \frac{\epsilon_2^{1'-q'} 1'!}{q'! L'!}$$

$$\begin{aligned} 1' &= 0 \text{ bis } l_c + l_d \\ q' &= 0 \text{ bis } 1'/2 \end{aligned}$$

Die Dipolmoment - Integrale über GTO's werden erhalten mit

$$\langle g(\alpha_a^A) | x^C | g(\alpha_b^B) \rangle = \langle +1 | 0 \rangle_x + \overline{AC}_x \langle 0 | 0 \rangle, \text{ etc.} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \langle 0 | 0 \rangle &= \int g(\alpha_a, A, l_a, m_a, n_a) g(\alpha_b, B, l_b, m_b, n_b) d\tau; \\ \langle +1 | 0 \rangle_x &= \int g(\alpha_a, A, [l_a+1], m_a, n_a) g(\alpha_b, B, l_b, m_b, n_b) d\tau; \text{ etc.} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Vorschläge von Saunders⁽²⁹⁾ für eine effiziente Implementierung wurden die Integralgleichungen (52) bis (56) programmiert und mit Routinen gekoppelt, welche die Kontraktion nach Gl. 49 und 50 durchführen. Nach ausgiebigen Tests der neuen Routinen gegen die entsprechenden Routinen in **SNOBCI**, welche die Integrale (ausgenommen Drei - und Vier - Zentren - Integrale) direkt über STO's berechnen, und nachdem sichergestellt war, daß die Gauß - Routinen innerhalb der Fehlergenauigkeit korrekte Werte produzieren, wurden die Integralroutinen in **SNOBCI** durch die neuen Routinen ersetzt. Die Gauß - Expansions - Koeffizienten und - Orbitalexponenten wurden der Arbeit von Stewart^(28b) entnommen, da die berichteten Werte von Huzinaga^(28a) fehlerhaft sind.

Die endgültigen Integralroutinen in **SNOBCI** lassen eine variable Expansionslänge in Gl. 45 zu, aber es hat sich gezeigt, daß ein STO - 6G - Ansatz für das 1s - Orbital am H - Atom und ein STO - 3G - Ansatz für die Orbitale der übrigen Atome einen guten Kompromiß zwischen der erforderlichen Genauigkeit der Integrale und der benötigten Rechenzeit darstellt.

Auf Grund der, mit der Zahl der Basis - Funktionen sehr schnell anwachsenden Zahl

von Elektron - Repulsions - Integralen (s. Tab. 6), ist es besonders wichtig, möglichst effiziente Routinen zu verwenden. So besitzt die nach Gl. 55 programmierte Unteroutine ERIG zwar den Vorteil, daß jedes Repulsionsintegral einzeln erhalten und damit die Speicherung und Handhabung der Integrale erleichtert wird, jedoch ihre Effizienz ist sehr gering. Berechnet man für vier Zentren A, B, C und D alle möglichen Zwei - Elektronen - Integrale (maximal 256, ohne Berücksichtigung von Index - Permutationen) gemeinsam, wird ein Maximum an Effizienz erreicht, aber die Integrale werden in ungeordneter Reihenfolge erhalten. Da diese Methode einen enormen Rechenzeitgewinn bewirkt, muß die kompliziertere Handhabung dennoch in Kauf genommen werden. In dem ab initio - HF - Programm **GAUSSIAN70** von Pople⁽³⁰⁾ wird diese Methode in einem Satz von Routinen (SHELL - Paket) mit hoher Effizienz angewendet, weshalb diese Routinen aus dem Programm extrahiert, für das Programm **SNOBCI** adaptiert, getestet und eingebaut wurden. Die ursprüngliche Routine ERIG wird in **SNOBCI** nur noch für die Berechnung der Ein - Zentren - Integrale bei den atomaren Kalkulationen verwendet.

V.2. Speicherung und Transformation der Basis - Integrale

Das Programm **SNOBCI** erlaubt eine maximale Anzahl von 30 Atom - Orbitalen, bezogen auf die STO - Basis, so daß die Ein - Elektronen - Matrizen bequem im Hauptspeicher des Rechners gehalten werden können. Nach Tab. 6 müssen aber maximal 108 345 Zwei - Elektronen - Integrale berechnet und gespeichert werden, die selbst bei kanonischer Speicherung in einem ein - dimensionalen Feld mehr als 0.8 MByte Speicherplatz beanspruchen. Eine derartig riesige Datenmenge läßt sich nicht mehr komplett im Kernspeicher halten. Man ist daher darauf angewiesen, die Repulsionsintegrale auf ein externes Speichermedium zu schreiben und bei Bedarf wieder partiell einzulesen. Dazu werden die Integrale nach entsprechender Skalierung und Abrundung zusammen mit den vier Indices in ein Computerwort gepackt und ausgeschrieben. Die notwendige Rundung der Integralwerte erfolgt dabei nach der achten Nachkommastelle, so daß eine Genauigkeit

der Integrale von $+/-10^{-8}$ eV gewährleistet wird.

Die Speicherung zusammen mit den Indices ist notwendig, da die Integrale sowohl bei der Aufstellung der Fock - Matrix in den HF - Zyklen, als auch bei der Transformation in die MO - Basis, eindeutig identifizierbar sein müssen.

Die Aufstellung der Fock - Matrix $\tilde{F}$ erfolgt nach

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\varrho} P_{\lambda\varrho} [(\mu\nu|\lambda\varrho) - 1/2 (\mu\lambda|\nu\varrho)] \quad (57)$$

mit $P_{\lambda\varrho}$: Elemente der Dichtematrix $\tilde{P}$

Da man aber auf Grund der sequentiellen Speicherung keinen direkten Zugriff ("random access") auf die einzelnen Repulsionsintegrale hat, ist es nicht möglich Gl. 57 direkt anzuwenden. Vielmehr muß man so vorgehen, daß man der Reihe nach für jedes Integral $(\mu\nu|\lambda\varrho)$ alle Beiträge bestimmt, die zu allen möglichen Fock - Matrix - Elementen addiert werden müssen. Dabei ist vor allem auf die Berücksichtigung aller möglichen Indexpermutationen zu achten (s. Fußnote zu Tab. 6).

Für das allgemeine Integral $(\mu\nu|\lambda\varrho)$ ergeben sich im einzelnen folgende Beiträge zu den verschiedenen Fock - Matrix - Elementen:

$$\begin{aligned} &+ 2 P_{\lambda\varrho} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\mu\nu} \\ &+ 2 P_{\mu\nu} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\lambda\varrho} \\ &- 1/2 P_{\nu\varrho} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\mu\lambda} \\ &- 1/2 P_{\mu\lambda} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\nu\varrho} \\ &- 1/2 P_{\nu\lambda} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\mu\varrho} \\ &- 1/2 P_{\mu\nu} (\mu\nu|\lambda\varrho) \text{ zu } F_{\nu\lambda} \end{aligned}$$

Die Transformation der Ein - Elektronen - Matrix $\tilde{h}$ in die MO - Basis nach

$$h_{\mu\nu}^{MO} = \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} h_{ij}^{AO} \quad (58)$$

oder in Matrix - Schreibweise

$$\tilde{h}^{MO} = \tilde{c}^\dagger \tilde{h}^{AO} \tilde{c} \quad (59)$$

läßt sich innerhalb des Kernspeichers mit relativ geringem Rechenaufwand durchführen, während die Transformation der Zwei - Elektronen - Integrale nach

$$(\mu\nu|\lambda\rho)^{MO} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\lambda k} c_{\rho l} (ij|kl)^{AO} \quad (60)$$

ein wesentlich aufwendigeres Problem darstellt, für das aber bereits effiziente Algorithmen existieren^(1,31). Für eine effiziente Durchführung der Transformation (60) werden die Integrale $(ij|kl)$ allerdings in kanonischer Ordnung benötigt, wozu sie entsprechend ihrem kanonischen Index $m(i,j,k,l)$

$$m(i,j,k,l) = 1/2 n(i,j)[n(i,j) - 1] + n(k,l), \quad n(i,j) \geq n(k,l) \quad (61)$$

$$\text{mit } n(i,j) = 1/2 i(i-1) + j, \quad i \geq j$$

$$n(k,l) = 1/2 k(k-1) + l, \quad k \geq l$$

auf 27 Kategorien von je 4096 Integralen verteilt und anschließend in kanonischer Reihenfolge in ein externes Datenfile geschrieben werden. Ab diesem Zeitpunkt werden die Indices nicht mehr benötigt, da diese einfach aus der Position des Integrals in dem Datenfile ermittelt werden können.

Die transformierten Integrale in der MO - Basis werden automatisch in kanonischer Reihenfolge erhalten, so daß ihre Speicherung keine zusätzlichen Probleme bereitet.

V.3. Bestimmung der atomspezifischen Parameter

V.3.1. Wahl der Parameter des Pseudopotentials

Auf Grund der Überlegungen in Kap. III. bezüglich der Auswahl der Pseudopotentialparameter für ein semiempirisches Verfahren, können in einem semi-ab initio-Verfahren konsequenterweise nur die theoretischen Parameter F_{11}^{th} aus Tab. 3 verwendet werden, da nur diese eine korrekte Reproduktion von ab initio HF- und VSCI-Rechnungen mit minimaler Basis gewährleisten. Da mit der kontrahierten Gauß-Basis eine STO-Basis simuliert wird, ist es auch gerechtfertigt, die eigentlich über STO's nach Gl. 23 berechneten Parameter direkt zu übernehmen. Der daraus resultierende Fehler ist sicher vernachlässigbar, wie ein Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen aus ab initio STO-3G-Rechnungen (s. Tab. 8) zeigt.

V.3.2. Bestimmung der atomaren Slaterexponenten

Auf Grund des semi-ab initio-Ansatzes in der Valenzschale, bei dem keine Basis-Integrale vernachlässigt werden, gilt das Variationsprinzip uneingeschränkt, so daß eine variationsmäßige Bestimmung von atomaren und molekularen Slaterexponenten möglich ist. Dazu wurden mit Hilfe des **ATOMCI**-Programms, das bereits bei der Bestimmung der atomaren Slaterexponenten des NDDO-Modells in Kap. IV. verwendet wurde, nach Umstellung auf den neuen Formalismus und die Gauß-Basis, optimale atomare Slaterexponenten für die Grund- und angeregten Zustände der Atome Li bis F bestimmt. Auf die getrennte Optimierung der Exponenten der 2s- und 2p-Orbitale wurde dabei verzichtet, da verschiedene Exponenten bei molekularen Rechnungen eine wesentliche Erhöhung des Rechenbedarfs bei der Kalkulation der Elektron-Repulsionsintegrale mit den SHELL-Routinen zur Folge haben. Der Effekt auf die Valenzschalen-Energien

durch separate Exponenten ist außerdem relativ gering, so daß sich der erhöhte Aufwand nicht rechtfertigen läßt.

Die resultierenden optimierten Orbitalexponenten in Tab. 7 weisen, mit Ausnahme des Exponenten des Be-Atoms, kleinere Werte auf, als die Standard-Slaterexponenten (vgl. Tab. 2) und liegen damit näher bei den an Hand von ab initio-HF-Rechnungen optimierten Werten von Clementi (vgl. Tab. 3).

Tab.7. Variationsmäßig optimierte Orbitalexponenten und Valenzschalenenergien der Atome der ersten Periode unter Verwendung der theoretischen Pseudopotentialparameter F_{II}^h aus Tab. 3.

Atom	Konf.	Zust.	$\zeta_{2s,p}$	$E_{\min}(\text{ev})^a$	$E(\text{ev})^b$	$\Delta E_{\text{ber}}(\text{ev})$	$E_{\text{exp}}(\text{ev})^c$	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{ev})$
Li	2s	2S	0.6020	-5.051	-5.051	---	-5.388	---
	2p	$^2P^o$	0.4994	-3.389	-3.246	1.805		1.848
Be	2s ²	1S	0.9333	-26.385	-26.385	---	-27.538	---
	2s2p	$^3P^o$	0.9067	-23.544	-23.520	2.865		2.725
		$^1P^o$	0.8406	-19.729	-19.445	6.940		5.278
	2p ²	3P	0.8346	-18.935	-18.670	7.715		7.402
		1D	0.8135	-17.989	-17.599	8.786		7.053
		1S	0.7594	-15.648	-14.794	11.591		8.865
B	2s ² 2p	$^2P^o$	1.2299	-67.889	-67.889	---	-71.376	---
	2s2p ²	4P	1.2281	-64.755	-64.755	3.135		3.572
		2D	1.1931	-60.723	-60.658	7.231		5.933
		2S	1.1747	-58.685	-58.541	9.348		7.880
		2P	1.1588	-56.938	-56.699	11.190		8.992
	2p ³	$^4S^o$	1.1698	-55.802	-55.655	12.235		12.031
		$^2D^o$	1.1487	-53.806	-53.538	14.352		12.373
		$^2P^o$	1.1239	-51.678	-51.211	16.678		---
C	2s ² 2p ²	3P	1.5436	-141.150	-141.150	---	-147.977	---
		1D	1.5351	-139.384	-139.379	1.771		1.260
	2s2p ³	1S	1.5318	-138.127	-138.118	3.033		2.680
		$^3S^o$	1.5536	-137.872	-137.862	3.288		4.179
		$^1D^o$	1.5243	-131.858	-131.835	9.315		7.942
		$^3P^o$	1.5149	-130.114	-130.064	11.086		9.327
		$^1D^o$	1.4886	-125.280	-125.095	16.055		(12.132)
		$^3S^o$	1.4848	-124.594	-124.382	16.768		13.114
		$^1P^o$	1.4792	-123.577	-123.324	17.826		(14.860)
	2p ⁴	3P	1.4746	-118.402	-118.141	23.009		---
		1D	1.4641	-116.716	-116.370	24.780		---
		1S	1.4378	-112.936	-112.317	28.834		---

Tab.7. Fortsetzung

Atom	Konf.	Zust.	$\xi_{2s,p}$	$E_{\min}(\text{eV})^a$	$E(\text{eV})^b$	$\Delta E_{\text{ber}}(\text{eV})$	$E_{\text{exp}}(\text{eV})^c$	$\Delta E_{\text{exp}}(\text{eV})$
N	2s'2p'	'S'	1.8654	-255.355	-255.355	---	-266.891	---
		'D'	1.8548	-252.153	-252.144	3.202		2.384
		'P'	1.8531	-251.064	-251.052	4.303		3.576
	2s2p'	'P'	1.8535	-242.612	-242.602	12.753		10.930
		'D'	1.8312	-236.476	-236.388	18.967		15.028
		'S'	1.8196	-233.334	-233.177	22.178		---
		'P'	1.8096	-230.616	-230.384	24.971		---
	2p'	'P'	1.7922	-218.733	-218.365	36.990		---
O	2s'2p'	'P'	2.1777	-413.850	-413.850	---	-433.073	---
		'D'	2.1717	-411.354	-411.351	2.499		1.975
		'S'	2.1689	-409.225	-409.218	4.632		4.180
	2s2p'	'P'	2.1620	-394.279	-394.257	19.593		15.650
		'P'	2.1372	-384.893	-384.749	29.102		(23.528)
	2p'	'S'	2.1159	-365.936	-365.621	48.229		---
F	2s'2p'	'P'	2.4962	-629.847	-629.847	---	-658.766	---
	2s2p'	'S'	2.4778	-602.048	-602.014	27.833		(21.023)

a) Berechnet mit den optimalen Exponenten des jeweiligen Zustandes; b) Berechnet mit den optimalen Exponenten des Grundzustandes; c) exp. Werte aus Ref. 24.

Die berechneten atomaren Anregungsenergien sind überwiegend zu groß, aber zumindest die tiefliegenden angeregten Zustände werden in ihrer energetischen Abstufung zufriedenstellend reproduziert.

V.3.3. Bestimmung der Abstandsabhängigkeit der atomaren Slaterexponenten für die molekularen Rechnungen

Zunächst wurden für die homonuklearen zwei-atomigen Moleküle X_2 optimale Exponenten nach dem Variationsprinzip an den jeweiligen experimentellen Gleichgewichtsabständen ermittelt. Dabei zeigten alle Systeme eine, zumindest geringfügige, Vergrößerung der Orbitalexponenten. Die berechneten Valenzschalenenergien in Tab. 8 zeigen, wie erwartet, keine gute Übereinstimmung mit experimentellen, bzw. ab initio Ergebnissen,

jedoch sieht man an Hand der Vergleichskalkulationen mit dem Programm GAUSSIAN70, daß mit Hilfe des Pseudopotentials eine gute Reproduktion von ab initio Ergebnissen mit minimaler Basis möglich ist (vgl. Orbitalenergien in Tab. 8).

Tab.8. Berechnete Valenzschalenenergien (eV) der homonuklearen zwei-atomigen Moleküle mit geschlossenen Schalen.
 (1. Zeile: experimentell, bzw. ab initio HF-Daten;
 2. Zeile: berechnet mit SNOBCI
 3. Zeile: berechnet mit GAUSSIAN70 (STO - 3G)).

Mol.	$\zeta_{2s,p}$	E_B	$E_{B,HF}$	E_{MEK}	Orbitalenergien				
H_2					σ_g				
		-4.75	-3.64	-1.11	-16.18				
	1.2014 ^a	-4.02	-3.49	-0.54	-16.11				
	1.2014 ^a	---	-3.49	---	-16.11				
Li_2					σ_g				
		-1.07	-0.17	-0.90	-4.94				
	0.6137	-0.50	+0.20	-0.70	-4.61				
	0.6137	---	---	---	-4.96				
Be_2					σ_g	σ_u			
		-0.10	---	---	---	---			
	0.9398	+0.56	+0.44	-0.12	-10.14	-6.27			
	0.9398	---	---	---	-10.64	-6.71			
C_2					σ_g	σ_u	π_u		
		-6.33	-0.79	-5.54	-28.88	-14.08	-12.64		
	1.6173	-4.23	+1.23	-5.46	-27.10	-12.74	-10.98		
	1.6173	---	---	---	-27.08	-12.52	-11.62		
N_2					σ_g	σ_u	σ_g	π_u	
		-9.91	-5.33	-4.58	-40.10	-21.77	-17.28	-16.75	
	1.9378	-4.99	-0.76	-4.23	-38.38	-19.30	-13.51	-14.52	
	1.9378	---	---	---	-39.69	-19.84	-15.49	-16.48	
F_2					σ_g	σ_u	π_u	σ_g	π_g
		-1.66	+1.06	-2.72	-47.80	-40.68	-21.91	-20.30	-18.40
	2.5068	-2.12	+0.00	-2.12	-45.00	-37.87	-15.94	-14.59	-11.98
	2.5068	---	---	---	-45.18	-37.75	-17.74	-16.28	-13.92

a) STO - 6G - Kalkulationen.

Auf Grund dieser recht ermutigenden Resultate, wurde die Ermittlung der Abstandsparameter der molekularen Orbital-Exponenten in Angriff genommen. Um eine möglichst gute Reproduktion der Wechselwirkungen in den zwei-atomigen Molekülen zu gewährleisten, ist es notwendig, die Abstandsabhängigkeit der Exponenten für alle möglichen Paare von Atomen $X-Y$ separat zu bestimmen. Dazu wurden alle, in der neuesten Literatur bekannten zwei-atomigen Moleküle herangezogen, über die experimentelle, bzw. zumindest theoretisch berechnete spektroskopische Konstanten bekannt sind (vgl. Tab. 11). Für die Wechselwirkung zwischen Atompaaren XY wo kein entsprechendes zwei-atomiges Molekül XY bekannt ist, werden auch in den molekularen Rechnungen die Exponenten der jeweiligen Atome benutzt.

In einer Serie von Rechnungen, wurden für die Grundzustände aller bekannten Systeme XY an bis zu 10 Abständen, im Bereich von 0.5 Å bis 6.0 Å, optimale Orbitalexponenten nach dem Variationsprinzip ermittelt. Bei den heteronuklearen Systemen, erfolgte eine simultane Variation der Exponenten beider Atome, was trotz erheblicher numerischer Probleme in allen Fällen zum Erfolg führte.

Es fällt auf, daß praktisch bei allen Systemen, im Bereich von 2.0 Å bis 4.0 Å, die optimierten Slaterexponenten abnehmen und erst bei kleinen Atomabständen zunehmen. Die Ursache dieses Phänomens läßt sich theoretisch nur begrenzt erklären, da durch die Wahl eines gemeinsamen Exponenten für s - und p -Orbitale praktisch eine Mittelwertbildung zwischen den beiden Exponenten durchgeführt wird. Man kann zum Einen aber mit Sicherheit davon ausgehen, daß die Abstandsabhängigkeiten für den Fall getrennter Exponenten für s - und p -Orbitale nicht identisch sind und zum Anderen, daß sich die Exponenten nicht notwendigerweise entsprechend dem einfachen Zusammenhang wie in Gl. 39 verhalten, was auf Grund theoretisch abgeleiteter Orbitalkorrelationsdiagramme⁽³²⁾ relativ leicht nachzuvollziehen ist.

Da die Abnahme der Exponenten im Vergleich mit den atomaren Werten und die Abweichungen von einem exponentiellen Verlauf jedoch relativ gering sind, erscheint es legitim, diese Effekte zu vernachlässigen und die Anpassung einer Exponentialfunktion

nach Gl. 39 durchzuführen, wobei nur die Wertepaare benutzt werden, wo die Exponenten größer sind als in den Atomen. Die Resultierenden Abstandsparameter sind in Tab. 9 zusammengestellt, die Plots der optimierten Exponenten gegen den Abstand in den Abb. 4 bis 11.

Tab.9. Abstandsparameter der molekularen Orbitalexponenten.

X-Y	$\xi_{X\infty}$	ξ_X	η_X	$\xi_{Y\infty}$	ξ_Y	η_Y
H-H	1.0000	0.92842	1.12774	---	---	---
H-Li	1.0000	4.10656	1.27439	0.6020	0.52764	0.74497
H-Be	1.0000	2.88583	1.07620	0.9333	0.29947	1.05143
H-B	1.0000	2.62579	1.10193	1.2299	0.18454	0.68546
H-C	1.0000	13.74356	1.94258	1.5436	1.04138	1.12855
H-N	1.0000	19.15549	2.20574	1.8654	0.04485	0.74267
H-O	1.0000	17.05122	2.22040	2.1777	0.00000	0.00000
H-F	1.0000	7.19776	1.80737	2.4962	0.03500	0.57258
Li-Li	0.6020	0.32927	0.72302	---	---	---
Li-N	0.6020	0.58747	0.77870	1.8654	1.24798	1.08740
Li-O	0.6020	0.82993	0.59530	2.1777	2.76187	1.68422
Li-F	0.6020	0.87791	0.56431	2.4962	1.30222	1.38394
Be-Be	0.9333	0.88450	1.03340	---	---	---
Be-O	0.9333	1.48682	1.48598	2.1777	1.51861	1.32443
Be-F	0.9333	1.48494	1.39476	2.4962	1.86293	1.54630
B-B	1.2299	0.75627	0.96527	---	---	---
B-C	1.2299	1.05311	1.11174	1.5436	1.33472	1.31820
B-N	1.2299	1.82543	1.38603	1.8654	0.75936	1.11267
B-O	1.2299	1.59780	1.39062	2.1777	1.80167	1.52376
B-F	1.2299	0.72628	1.42101	2.4962	0.63675	1.02139
C-C	1.5436	1.10031	1.14376	---	---	---
C-N	1.5436	1.19158	1.21389	1.8654	1.49425	1.41372
C-O	1.5436	2.02026	1.65292	2.1777	1.27152	1.32380
C-F	1.5436	1.57944	1.87001	2.4962	1.66196	1.46058
N-N	1.8654	1.45095	1.43115	---	---	---
N-O	1.8654	1.63009	1.72815	2.1777	1.37723	1.46450
N-F	1.8654	1.05871	1.68335	2.4962	1.62825	1.54739
O-O	2.1777	1.47877	1.60602	---	---	---
O-F	2.1777	1.18048	1.74221	2.4962	1.34032	1.52399
F-F	2.4962	1.53257	1.76564	---	---	---

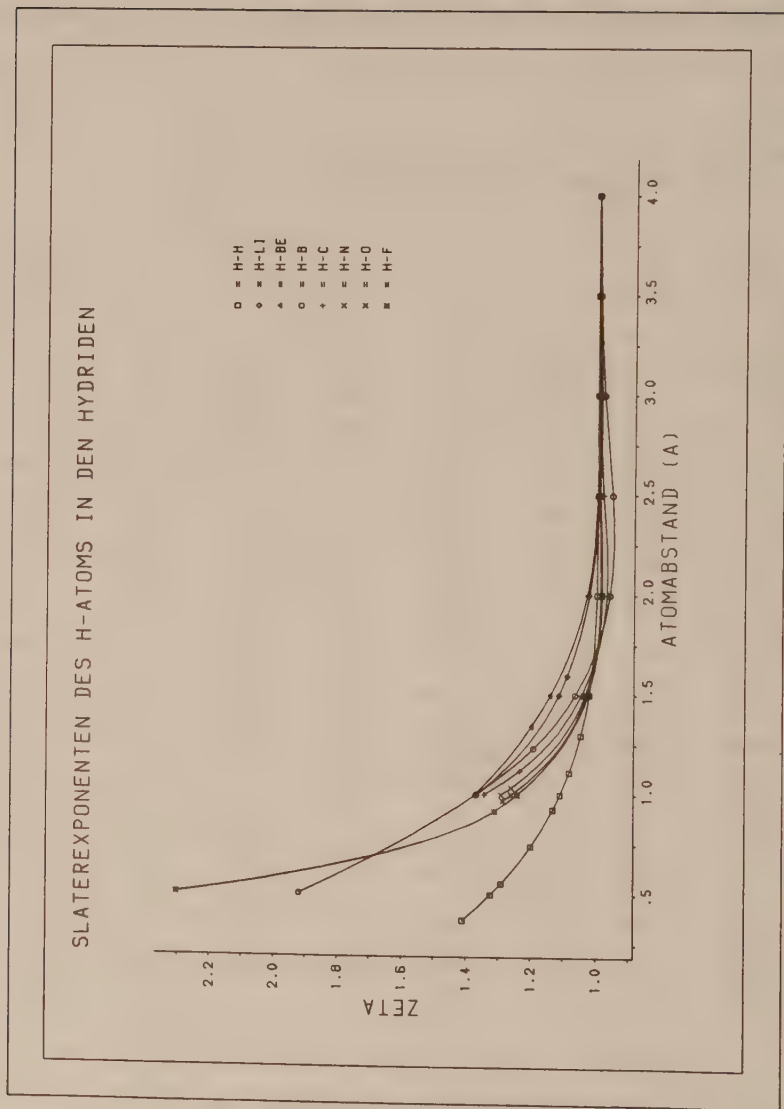


Abb.4. Optimierte Orbital - Exponenten des H - Atoms in den Hydriden

SLATEREXPONENTEN DES LI-ATOMS IN DEN ZWEIATOMIGEN MOLEKULEN

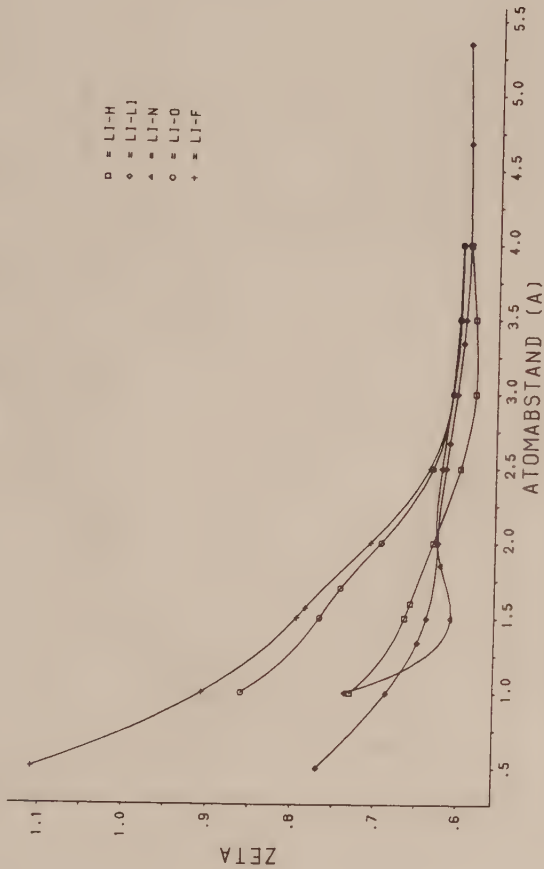


Abb.5. Optimierte Orbital - Exponenten des Li Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

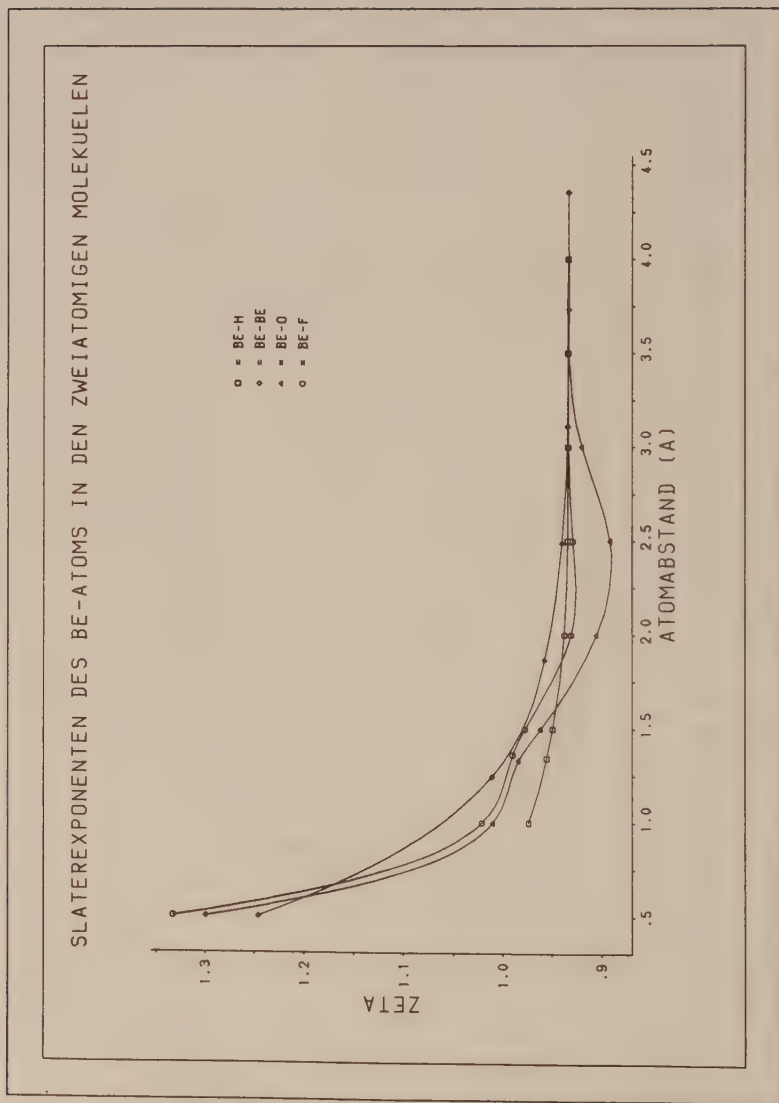


Abb.6. Optimierte Orbital - Exponenten des Be - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

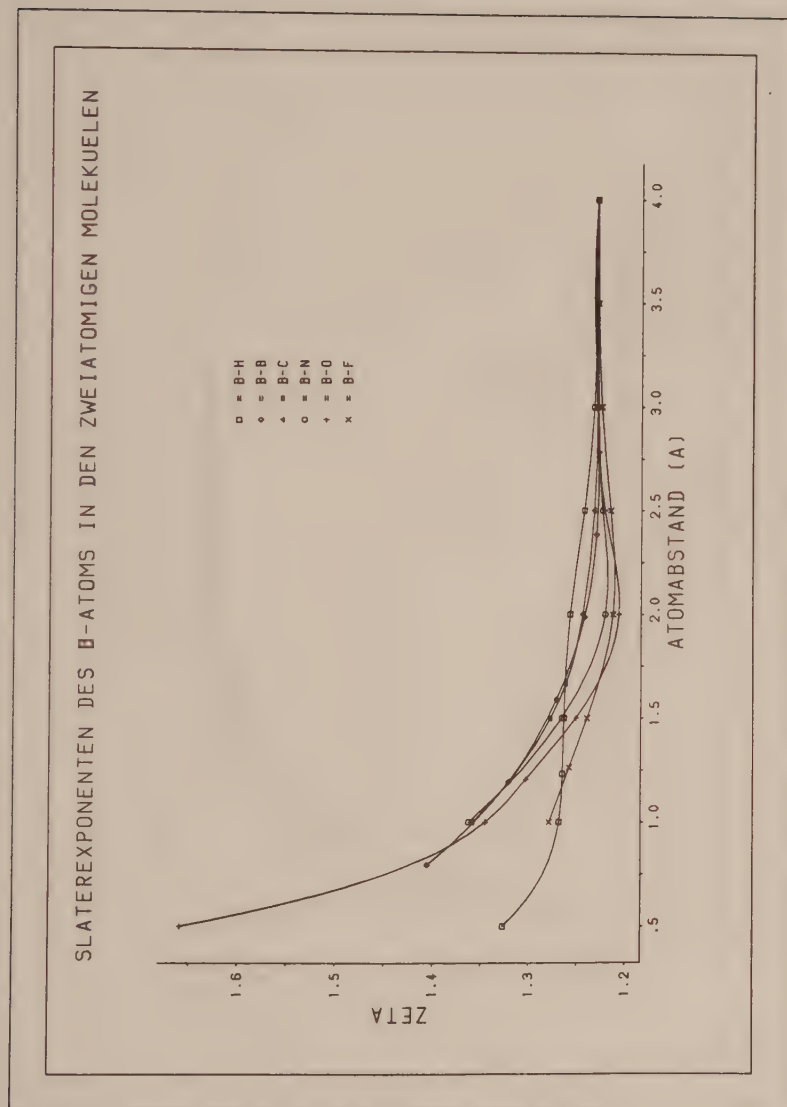


Abb.7. Optimierte Orbital - Exponenten des B - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

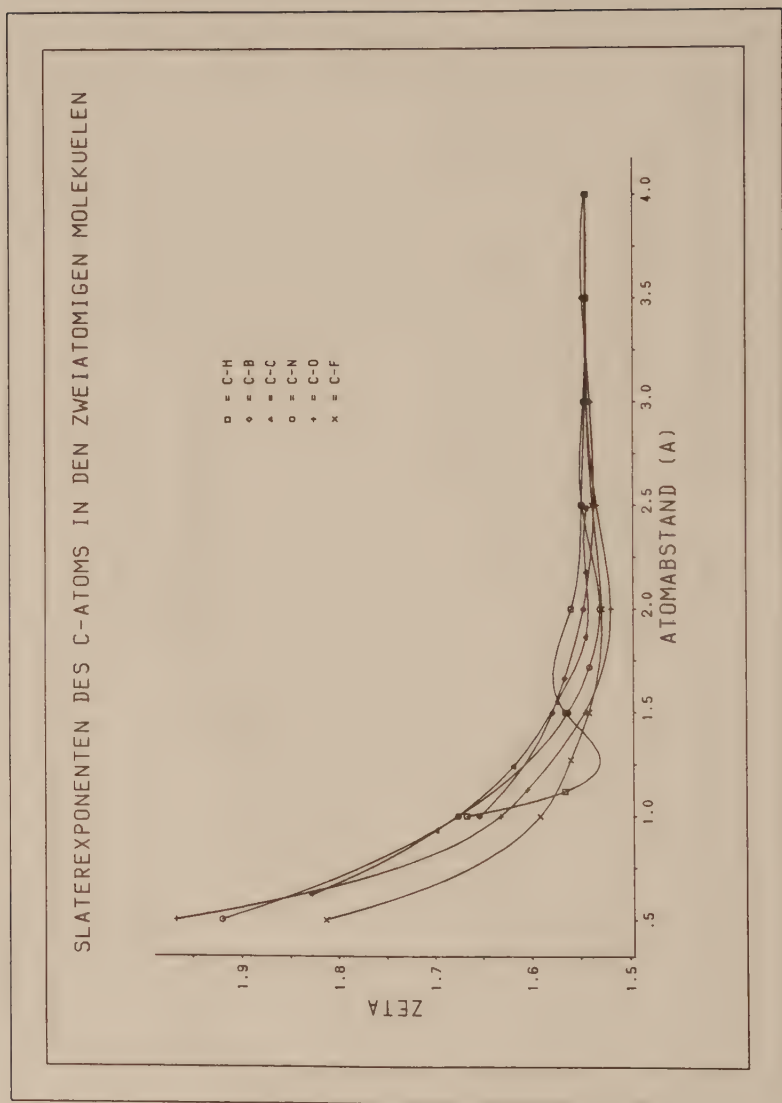


Abb.8. Optimierte Orbital - Exponenten des C - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

SLATEREXPONENTEN DES N-ATOMS IN DEN ZWEIATOMIGEN MOLEKULEN

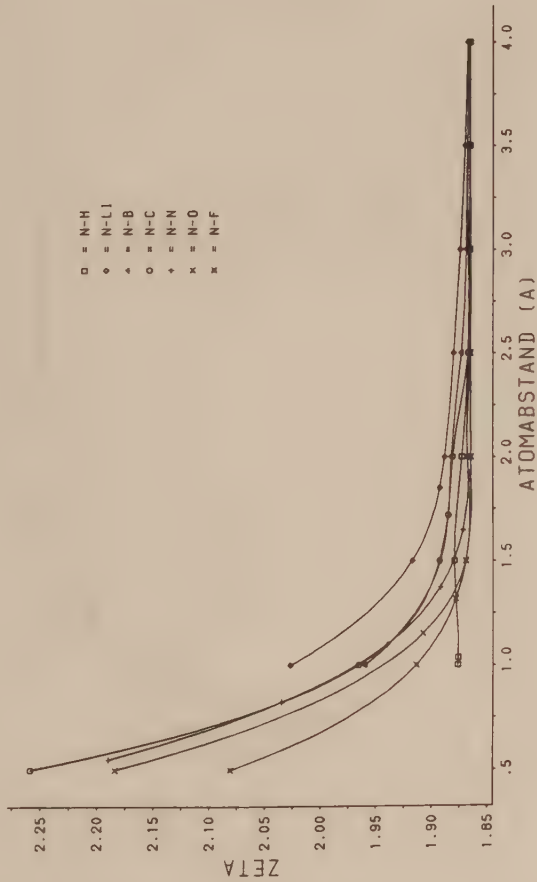


Abb.9. Optimierte Orbital - Exponenten des N - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

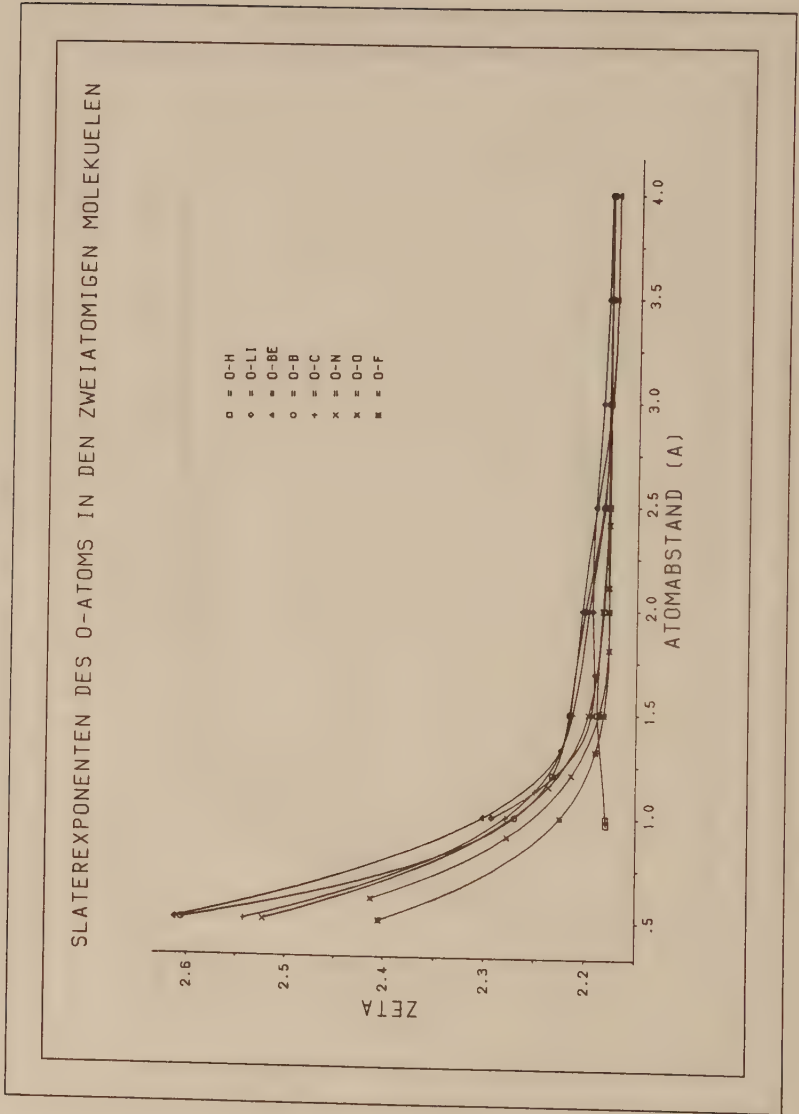


Abb.10. Optimierte Orbital - Exponenten des O - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

SLATEREXPONENTEN DES F-ATOMS IN DEN ZWEIATOMIGEN MOLEKULEN

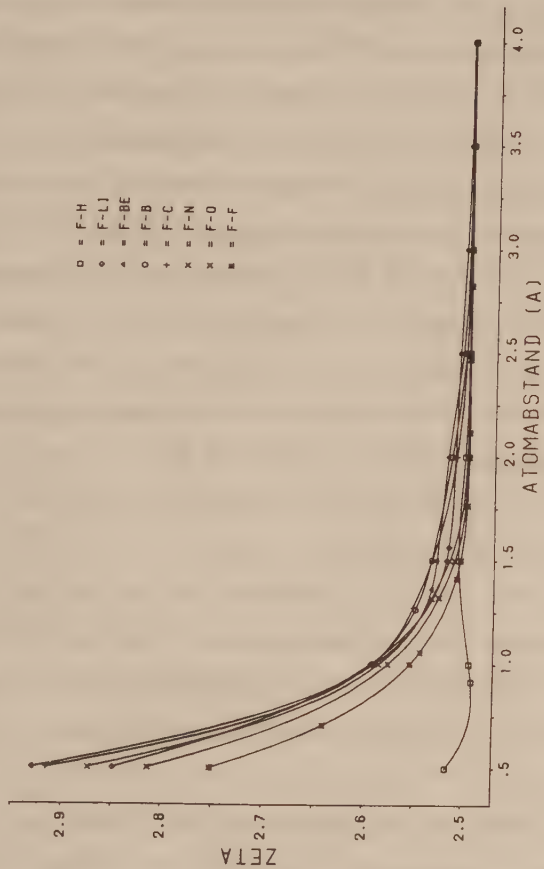


Abb.11. Optimierte Orbital - Exponenten des F - Atoms in den zwei - atomigen Molekülen

V.4. Semiempirische Bestimmung der molekularen Bindungsparameter

durch least - squares Anpassung berechneter CVSCI - Potentiale
an experimentelle Potentialkurven zwei - atomiger Moleküle im
Grundzustand

Eine Betrachtung von ab initio - CVSCI - Rechnungen mit minimaler Basis (MBS - CVSCI) an kleinen Systemen macht deutlich, daß mit der minimalen Basis experimentelle Potentialkurven nur unzureichend reproduziert werden können. So betragen die mit einem STO - MBS - CVSCI - Ansatz berechneten Dissoziationsenergien von CO^(33a) und NF^(33b) nur 8.19 eV bei einem Bindungsabstand von 1.24 Å bzw. 2.284 eV bei 1.382 Å, im Vergleich mit den experimentellen Werten von 11.226 eV bei 1.128 Å bzw. 3.571 eV bei 1.317 Å. Die berechneten Bindungsenergien sind also deutlich zu klein. Die entsprechenden Kalkulationen mit dem approximativen ab initio - Ansatz in SNOBCI liefern für CO eine Dissoziationsenergie von 8.456 eV bei 1.251 Å bzw. für NF 2.435 eV bei 1.399 Å, in guter Übereinstimmung mit den ab initio - Resultaten.

Dieser grundlegende Defekt der minimalen Basis, der sich hauptsächlich auf die Resultate der HF - Rechnung negativ auswirkt, kann auf einfache Weise nur dadurch korrigiert werden, indem mittels eines justierbaren Parameters die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen entsprechend korrigiert und die berechneten Bindungsenergien damit dem Experiment angepaßt werden. Hierzu eignet sich der in Kap. IV.5.2. beschriebene β^0 - Parameter, der durch eine Skalierung der Zwei - Zentren - Ein - Elektronen - Integrale $\beta_{\mu\nu}$ nach Gl. 41, direkten Einfluß auf die Bindung zwischen den Atomen nimmt.

Um eine zufriedenstellende Beschreibung einer vollständigen Potentialkurve eines zwei - atomigen Moleküls zu erreichen, genügt es aber nicht, den bzw. die entsprechenden Bindungsparameter für das Atompaar AB an einem Punkt der Potentialkurve an Hand der experimentellen Bindungsenergie zu adjustieren. Der bessere Weg besteht darin, die gesamte berechnete Potentialkurve unter Variation der Bindungsparameter nach der

Methode der kleinsten Quadrate ("least-squares"-Methode) an die experimentelle Potentialkurve anzupassen. Diese Methode garantiert, daß die wichtigsten spektroskopischen Konstanten des zwei-atomigen Moleküls, die Dissoziationsenergie D_e , der Gleichgewichtsabstand r_e , die Kraftkonstante k_e , die fundamentale Frequenz ω_e , die Vibrationskonstante $\omega_e x_e$ und die Rotationskonstanten B_e und a_e (vgl. Ref. 32), welche die Form der Potentialkurve bestimmen, möglichst gut reproduziert werden.

Hierzu wurde bereits in einer früheren Arbeit^(11a), für die Parametrisierung eines semi-empirischen INDO-Ansatzes, ein Iterationsprogramm namens DIATCI erstellt, das mit Hilfe eines nichtlinearen Verfahrens nach dem SPIRAL-Algorithmus⁽³⁴⁾ Parameteroptimierungen an Hand von Potentialkurven zwei-atomiger Moleküle durchführt. Dieses Programm konnte, nach entsprechender Änderung des zugrundeliegenden theoretischen Formalismus, auch hier eingesetzt werden.

Auf Grund der möglichen Orbitalkombinationen $\mu\nu$ lassen sich im lokalen Koordinatensystem zweier Atome A und B insgesamt vier verschiedene Typen von Zwei-Zentren-Einelektron-Integralen $\beta_{\mu\nu}$ unterscheiden:

$$\beta_{ss-\sigma} : \langle 2s^A | \hat{h} | 2s^B \rangle$$

$$\beta_{pp-\sigma} : \langle 2p_\sigma^A | \hat{h} | 2p_\sigma^B \rangle$$

$$\beta_{sp-\sigma} : \langle 2s^A | \hat{h} | 2p_\sigma^B \rangle$$

$$\beta_{pp-\pi} : \langle 2p_\pi^A | \hat{h} | 2p_\pi^B \rangle$$

Prinzipiell kann man daher so vorgehen, daß für jeden der vier möglichen Integraltypen ein eigener β^0 -Parameter bestimmt wird. Das Optimierungsprogramm DIATCI ist dazu in der Lage, da es ermöglicht, bis zu acht Parameter simultan zu variieren. Probleme bereitet hierbei jedoch, daß die Optimierung vieler Parameter einen enorm hohen Rechenaufwand beansprucht, so daß eine Variation aller β^0 -Parameter nur in Ausnahmefällen durchführbar ist. Die Verwendung eines einzigen β^0 -Parameters pro Atompaar AB dagegen stellt den einfachsten Fall der Parametrisierung dar, bedeutet aber zugleich eine starke Einschränkung der Flexibilität des Modells. Einen vertretbaren Kompromiß erhält

man, wenn insgesamt nur drei verschiedene Bindungsparameter für $\beta_{ss-\sigma}$, $\beta_{pp-\sigma}$ und $\beta_{pp-\pi}$ angesetzt werden und der Parameter für die $sp-\sigma$ -Wechselwirkung aus dem Mittelwert der Parameter für die $ss-\sigma$ - und die $pp-\sigma$ -Wechselwirkung gewonnen wird

$$\beta_{spo}^0 = 1/2 (\beta_{sso}^0 + \beta_{ppo}^0) \quad (62)$$

Auf diese Weise läßt sich auch bei den Hydriden HX, wo nur $ss-\sigma$ - und $sp-\sigma$ -Wechselwirkungen auftreten, der β_{spo}^0 -Parameter indirekt durch die formale Variation des β_{ppo}^0 -Parameters gewinnen. Mit diesem Ansatz lassen sich bei der Parameteroptimierung mit DIATCI noch akzeptable Rechenzeiten realisieren.

V.5. Resultate der Parametrisierung der zwei-atomigen Moleküle und Anwendungen auf einige Kohlenwasserstoffe

Bereits mit nur einem Bindungsparameter pro Atompaar, können die experimentellen Potentialkurven der zwei-atomigen Moleküle (Abb. 12 - 41) zufriedenstellend reproduziert werden. Die resultierenden Bindungsparameter (Tab. 10) weichen dabei generell nur geringfügig vom Wert 1.0 ab, d. h. der approximative ab initio Ansatz mit minimaler Valenzbasis in SNOBCI erfordert nur eine kleine empirische Korrektur um zu zufriedenstellenden Resultaten zu führen. Durch diese kleinen Korrekturen wird auch vermieden, daß die Balance zwischen Ein- und Zwei-Zentren-Einelektronen-Integralen verloren geht, was, wie bereits in Kap. IV. beschrieben, unkontrollierbare Auswirkungen bei der Transformation der Ein-Elektronenmatrix haben kann.

Tab.10. Semiempirisch optimierte Bindungsparameter für die zwei-atomigen Moleküle ($\beta_{ss\sigma}^0 = \beta_{pp\sigma}^0 = \beta_{pp\pi}^0$).

X-Y	$\beta_{ss\sigma}^0$	$\beta_{pp\sigma}^0$	$\beta_{pp\pi}^0$
H-H	1.026775	---	---
H-Li	1.051885	1.051885	---
H-Be	1.036266	1.036266	---
H-B	1.030633	1.030633	---
H-C	1.040362	1.040362	---
H-N	1.035846	1.035846	---
H-O	1.038922	1.038922	---
H-F	1.044785	1.044785	---
Li-Li	1.058818	1.058818	1.058818
Li-N	1.038452	1.038452	1.038452
Li-O	1.043380	1.043380	1.043380
Li-F	1.038200	1.038200	1.038200
Be-Be	1.0	1.0	1.0
Be-O	1.017898	1.017898	1.017898
Be-F	1.021563	1.021563	1.021563
B-B	1.022160	1.022160	1.022160
B-C	1.026054	1.026054	1.026054
B-N	1.028862	1.028862	1.028862
B-O	1.015837	1.015837	1.015837
B-F	1.015881	1.015881	1.015881
C-C	1.011826	1.011826	1.011826
C-N	1.020709	1.020709	1.020709
C-O	1.019380	1.019380	1.019380
C-F	1.016680	1.016680	1.016680
N-N	1.023156	1.023156	1.023156
N-O	1.023800	1.023800	1.023800
N-F	1.019206	1.019206	1.019206
O-O	1.020139	1.020139	1.020139
O-F	1.006770	1.006770	1.006770
F-F	0.988040	0.988040	0.988040

Die berechneten spektroskopischen Konstanten der zwei-atomigen Moleküle (Tab. 11) weisen eine überwiegend gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten auf. Allgemein zeigen alle berechneten Potentialkurven einen etwas zu frühen Anstieg zum Dissoziationslimit, was jedoch keine negativen Auswirkungen auf die Resultate besitzt. Im Falle der Potentialkurve von Be_2 (Abb. 24) existiert nur ein theoretisch berechenbares van der Waals-Minimum bei $2.489 \text{ \AA}^{(11a,35)}$ mit einer "Bindungsenergie" von 0.1 eV, das durch das einfache Modell in SNOBCI nicht wiedergegeben werden

kann. Daher und auf Grund fehlender repulsiver Potentialkurven in der Literatur war es nicht möglich, einen semiempirischen Bindungsparameter für Be_2 zu ermitteln.

Bei den berechneten Dipolmomenten der zwei-atomigen Moleküle XY dagegen findet man kein so positives Bild. Während die berechneten Dipolmomente bei den Hydriden HX gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aufweisen, weichen die berechneten Dipolmomente der XY-Moleküle teilweise sehr deutlich von den experimentellen Werten ab, wobei sogar in einigen Fällen (LiN, BN, CN, NF und OF) eine falsche Polarisierung des Moleküls resultiert.

Tab.11. Spektroskopische Konstanten der zwei-atomigen Moleküle XY
(1. Zeile: experimentelle Daten aus Ref.35, 2. Zeile: berechnet mit optimalen molekularen Slaterexponenten ohne Parametrisierung, 3. Zeile: berechnet mit den optimalen Bindungsparametern der zwei-atomigen Moleküle aus Tab.10).

Mol.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\mu(\text{D})^a$
H_2	0.741	4.749	5.751	4401.2	121.336	60.853	3.062	
	0.759	4.014	4.824	4030.8	99.465	57.997	3.108	
	0.735	4.787	5.491	4300.6	93.510	61.868	3.395	
HLi	1.596	2.515	1.026	1405.7	23.200	7.513	0.213	+5.882
	1.768	1.721	0.768	1216.0	15.177	6.122	0.123	+5.851
	1.691	2.533	0.913	1326.4	9.675	6.689	0.119	+5.950
HBe	1.343	2.161	2.268	2060.8	36.310	10.316	0.303	---
	1.477	1.230	1.852	1862.3	49.553	8.523	0.090	+0.465
	1.410	2.223	2.152	2007.3	18.807	9.351	0.095	+0.423
HB	1.232	3.565	3.048	2366.9	49.395	12.021	0.412	-1.270 ^b
	1.392	2.640	1.859	1848.4	20.259	9.425	0.213	-1.152
	1.309	3.565	2.349	2078.1	18.630	10.654	0.282	-1.469
HC	1.120	3.641	4.476	2858.5	63.020	14.457	0.534	-1.460 ^b
	1.321	2.272	2.724	2230.0	40.856	10.393	0.278	-0.922
	1.203	3.661	3.535	2540.2	26.141	12.521	0.411	-1.387
HN	1.036	3.602	5.968	3282.3	78.350	16.699	0.649	-1.310 ^b
	1.178	2.018	3.402	2478.1	60.964	12.923	0.458	-1.262
	1.053	3.592	5.014	3008.6	47.389	16.185	0.749	-1.679

Tab.11. Fortsetzung

Mol.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\mu(\text{D})^a$
HO	0.970	4.622	7.804	3737.8	84.881	18.911	0.724	-1.668 ^b
	1.090	2.550	4.512	2842.0	65.936	14.963	0.558	-1.231
	0.960	4.615	7.256	3604.1	75.532	19.292	1.042	-1.671
HF	0.917	6.124	9.657	4138.3	89.880	20.956	0.798	-1.826 ^b
	1.018	3.297	5.606	3152.9	65.905	16.988	0.646	-1.090
	0.883	6.172	10.172	4247.2	94.743	22.609	1.158	-1.592
Li ₂	2.673	1.068	0.255	351.4	2.610	0.673	0.007	
	3.081	0.606	0.162	280.2	2.902	0.506	0.006	
	2.898	1.157	0.229	332.5	1.757	0.572	0.003	
LiN	(1.850) ^c (0.850)		(1.194)	(657.0)	(13.970)	(1.049)	(0.017)	(-6.17)
	2.430	0.175	0.118	206.8	8.893	0.611	0.033	+3.567
	2.020	0.915	0.637	481.1	8.254	0.884	0.023	+3.261
LiO	(1.695) ^d (3.542)		(2.083)	(851.5)	(12.500)	(1.202)	(0.015)	(-6.758)
	1.752	1.100	1.527	729.0	14.744	1.126	0.027	-2.026
	1.553	3.802	3.902	1165.3	9.691	1.423	0.018	-2.396
LiF	1.564	5.966	2.502	910.3	7.929	1.345	0.020	-6.284
	1.505	3.002	3.593	1090.9	9.365	1.453	0.022	-1.813
	1.367	6.526	6.327	1447.7	8.295	1.760	0.022	-1.841
Be ₂	(2.489) ^e (0.099)		(0.136)	(226.6)	(26.800)	(0.604)	(0.053)	
	--- ^f ---		---	---	---	---	---	
BeO	1.331	6.692	7.513	1487.3	11.830	1.651	0.019	-7.290
	1.449	4.873	5.641	1288.8	4.998	1.394	0.011	-1.053
	1.379	6.726	7.035	1439.2	4.151	1.539	0.013	-1.420
BeF	1.361	5.927	5.604	1247.4	9.120	1.489	0.018	---
	1.385	3.773	6.010	1291.8	5.545	1.437	0.011	+1.447
	1.317	6.007	7.810	1472.6	3.502	1.591	0.015	+1.598
B ₂	1.590	3.085	3.583	1051.3	9.350	1.212	0.014	
	1.757	1.834	2.938	951.7	10.174	0.992	0.010	
	1.664	3.224	3.894	1035.7	5.866	1.106	0.008	
BC	(1.665) ^g (4.650)		(3.322)	(991.0)	(10.390)	(1.069)	(0.013)	($\mp$ 0.268)
	1.681	3.153	3.188	970.7	5.265	1.039	0.009	+0.087
	1.581	4.755	4.226	1117.7	3.819	1.175	0.011	+0.206
BN	1.281	5.094	8.331	1514.6	12.300	1.666	0.025	(+1.228) ^h
	1.466	2.398	6.888	1377.2	17.483	1.272	0.014	-0.169
	1.373	5.417	9.214	1592.8	6.893	1.451	0.009	-0.407

Tab.11. Fortsetzung

Mol.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\mu(\text{D})^a$
BO	1.205	8.397	13.662	1885.7	11.810	1.782	0.017	---
	1.317	6.337	10.288	1636.4	6.178	1.490	0.008	-0.066
	1.265	8.525	12.060	1771.7	4.164	1.616	0.010	-0.123
BF	1.263	7.897	8.074	1402.1	11.840	1.507	0.020	∓ 0.5
	1.329	6.283	6.909	1297.0	4.111	1.369	0.012	+2.754
	1.281	7.892	8.672	1453.1	5.224	1.475	0.015	+3.132
C ₂	1.243	6.325	12.161	1854.7	13.340	1.820	0.018	
	1.341	5.266	10.014	1683.1	16.710	1.563	0.018	
	1.303	6.483	12.223	1859.5	11.206	1.655	0.013	
CN	1.172	7.888	16.292	2068.6	13.087	1.900	0.017	-1.45
	1.295	5.266	13.388	1875.2	12.093	1.555	0.009	+0.526
	1.225	8.693	16.173	2061.0	5.893	1.739	0.009	+0.694
CO	1.128	11.226	19.019	2169.8	13.288	1.931	0.018	+0.122
	1.251	8.456	12.822	1781.6	6.770	1.570	0.011	+1.348
	1.190	11.505	16.315	2009.7	5.967	1.736	0.012	+1.525
CF	1.272	5.751	7.415	1308.1	11.100	1.417	0.018	+0.65
	1.375	4.553	7.478	1313.7	6.490	1.212	0.008	+2.122
	1.332	5.877	8.609	1409.5	4.841	1.293	0.009	+2.367
N ₂	1.098	9.905	22.948	2358.6	14.324	1.998	0.017	
	1.226	6.076	16.654	2009.3	13.639	1.603	0.012	
	1.157	10.307	21.765	2297.0	8.300	1.800	0.011	
NO	1.151	6.614	15.951	1904.2	14.075	1.672	0.017	∓ 0.159
	1.286	4.040	12.531	1687.7	15.006	1.366	0.012	+0.734
	1.225	6.927	15.976	1905.7	8.786	1.504	0.010	+0.836
NF	1.317	3.571	6.188	1141.4	8.990	1.206	0.015	$(-0.411)^{\dagger}$
	1.399	2.435	7.662	1270.1	13.764	1.069	0.010	+1.054
	1.363	3.680	9.267	1396.8	9.607	1.126	0.008	+1.205
O ₂	1.208	5.213	11.766	1580.2	11.981	1.446	0.016	
	1.322	3.922	12.561	1632.7	13.242	1.206	0.008	
	1.291	5.605	13.738	1707.5	8.297	1.265	0.006	
OF	1.326	2.294	5.414	1028.7	(5.15) [‡]	(1.104)	(0.010)	(-0.361)
	1.407	2.143	6.984	1168.3	10.285	0.980	0.009	+0.445
	1.400	2.448	7.580	1217.2	10.291	0.991	0.009	+0.473

Tab.11. Fortsetzung

Mol.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\mu(\text{D})^a$
F_2	1.412	1.659	4.703	916.6	11.236	0.890	0.014	
	1.408	2.126	7.330	1144.4	11.058	0.895	0.010	
	1.414	1.678	6.064	1040.9	12.244	0.887	0.012	

a) Ein positives Dipolmoment entspricht der Ladungsverteilung A^-B^+ ; b) Ref.36; c) STO - EBS - DRCI - Werte aus Ref.37; d) STO - EBS - SRCI - Werte aus Ref.38; e) berechnete spektroskopische Konstanten aus Ref. 11a, experimentelle Potentialkurve ist repulsiv; f) berechnete Potentialkurve ist repulsiv; g) STO - MBS - CVSCI - Werte aus Ref.39; h) STO - MBS - HF - Wert aus Ref.40; i) STO - EBS - HF - Wert aus Ref.41; j) STO - EBS - HF - Werte aus Ref.42.

Die Valenzschalen - Energien der Systeme mit geschlossenen Schalen (Tab. 12) zeigen, daß durch den empirisch ermittelten Bindungsparameter die Basis - Defekte im HF - Teil weitgehend kompensiert werden können, wodurch insgesamt zufriedenstellende CVSCI - Bindungsenergien resultieren. Die bereits ohne Parametrisierung zufriedenstellenden Extrakorrelationsenergien E_{MEK} dagegen werden nur wenig beeinflusst.

Daß im Falle des H_2 - Moleküls bei der Kalkulation mit SNOBCI nur etwa 50% der theoretischen Extrakorrelationsenergie erhalten werden, liegt daran, daß mit der minimalen Basis nur die links - rechts - Korrelation, nicht aber die angulare und die in - out - Korrelation korrekt wiedergegeben werden kann. Aus theoretischen Untersuchungen ist bekannt, daß die links - rechts - Korrelation im H_2 - Molekül etwa 0.5 eV beträgt. Damit entspricht der mit SNOBCI ermittelte Wert von 0.47 eV völlig den theoretischen Erwartungen.

Die Variation von 3 Bindungsparametern (β_{so}^0 , $\beta_{\text{pp}\sigma}^0$ und $\beta_{\text{pp}\pi}^0$) erbrachte bei einigen ausgewählten Systemen (C_2 , CO) keine gravierende Verbesserung der berechneten Potentialkurven (Abb. 42,43), so daß der rechnerische Aufwand zur Anfertigung eines kompletten Satzes von differenzierten Bindungsparametern für alle zwei - atomigen Moleküle nicht gerechtfertigt werden konnte. Für die Anwendung auf weitere Testsysteme wurde daher das parametrisierte Modell mit nur einem Bindungsparameter pro Atompaar

verwendet.

Tab.12. SNOBCI – Resultate für die zwei – atomigen Moleküle XY mit geschlossenen Schalen am exp. Gleichgewichtsabstand (Energien in eV). (1. Zeile: experimentell, bzw. ab initio HF – Daten, 2. Zeile: berechnet mit optimalen molekularen Slater – exponenten ohne Parametrisierung, 3. Zeile: berechnet mit den optimalen Bindungsparametern der zwei – atomigen Moleküle aus Tab.10)

Mol.	E_B	E_{B-HF}	E_{MEK}	HF-Orbitalenergien			
H_2	-4.75	-3.64 ^a	-1.11	σ_g			
	-4.02	-3.49	-0.54	-16.18 ^b			
	-4.80	-4.33	-0.47	-16.59			
LiH	-2.52	-1.49 ^c	-1.03	σ			
	-1.64	-1.16	-0.48	-8.21			
	-2.51	-2.14	-0.37	-7.96			
BH	-3.57	-2.78 ^c	-0.78	σ	σ		
	-2.47	-2.01	-0.46	-17.64	-9.48		
	-3.53	-3.21	-0.32	-17.07	-8.61		
HF	-6.12	-4.40 ^a	-1.72	σ	σ	π	
	-3.08	-2.36	-0.72	-43.56	-20.90	-17.69	
	-6.16	-5.70	-0.46	-40.97	-15.79	-12.08	
Li_2	-1.07	-0.17 ^b	-0.90	σ_g			
	-0.50	+0.20	-0.70	-4.94			
	-1.11	-0.51	-0.60	-4.61			
LiF	-5.97	-4.07 ^d	-1.90	3σ	4σ	1π	
	-2.96	-0.89	-2.07	-37.28 ^e	-13.48	-12.73	
	-5.97	-4.11	-1.86	-37.07	-9.81	-8.79	
BF	-7.90	-6.23 ^f	-1.67	3σ	4σ	1π	5σ
	-6.20	-4.51	-1.69	-46.19 ^e	-23.23	-20.26	-11.00
	-7.91	-6.48	-1.43	-45.70	-19.48	-16.45	-9.25
				-46.87	-20.33	-17.43	-9.01

Tab.12. Fortsetzung

Mol.	E_B	E_{B-HF}	E_{MEK}	HF-Orbitalenergien				
				σ_g	σ_u	π_u		
C_2	-6.33	-0.79 ^b	-5.54	-28.88	-14.08	-12.64		
	-4.23	+1.23	-5.46	-27.10	-12.74	-10.98		
	-6.34	-0.80	-5.54	-27.93	-12.30	-11.35		
				3 σ	4 σ	1 π	5 σ	
CO	-11.23	-7.92 ^f	-3.31	-41.34 ^e	-21.83	-17.35	-15.05	
	--- ^g	---	---	---	---	---	---	
	-11.35	-8.56	-2.79	-42.25	-19.59	-16.05	-11.95	
				σ_g	σ_u	σ_g	π_u	
N_2	-9.91	-5.33 ^a	-4.58	-40.10 ^b	-21.77	-17.28	-16.75	
	-4.99	-0.76	-4.23	-38.38	-19.30	-13.51	-14.52	
	-10.08	-6.54	-3.54	-40.84	-18.69	-13.59	-15.61	
				σ_g	σ_u	π_u	σ_g	π_g
F_2	-1.66	+1.06 ^a	-2.72	-47.80 ^b	-40.68	-21.91	-20.30	-18.40
	-2.12	+0.00	-2.12	-45.00	-37.87	-15.94	-14.59	-11.98
	-1.68	+0.71	-2.39	-44.42	-38.24	-15.70	-14.15	-12.08

a) Abgeschätzte HF - Limit - Energien aus Ref.43; b) Resultate nichtempirischer RHF - Kalkulationen nahe am HF - Limit aus Ref.44; c) aus Ref.45; d) aus Ref.46; e) aus Ref.47; f) aus Ref.48; g) HF - Rechnung konvergierte nicht.

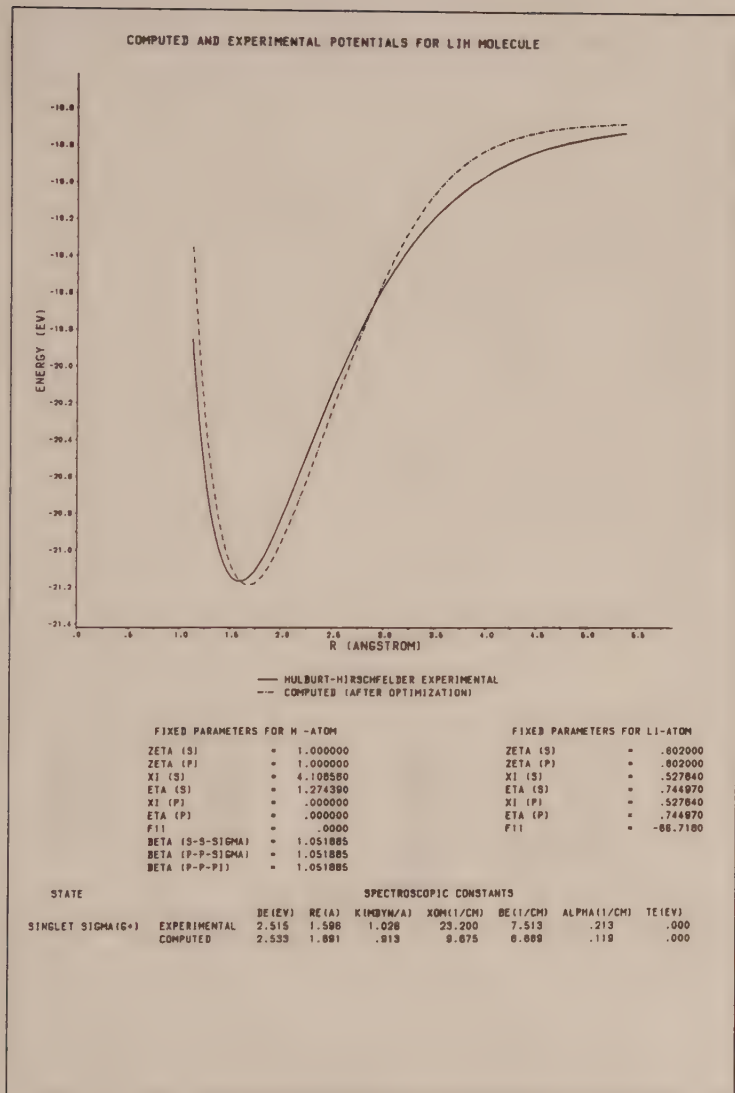


Abb.13. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HLi.

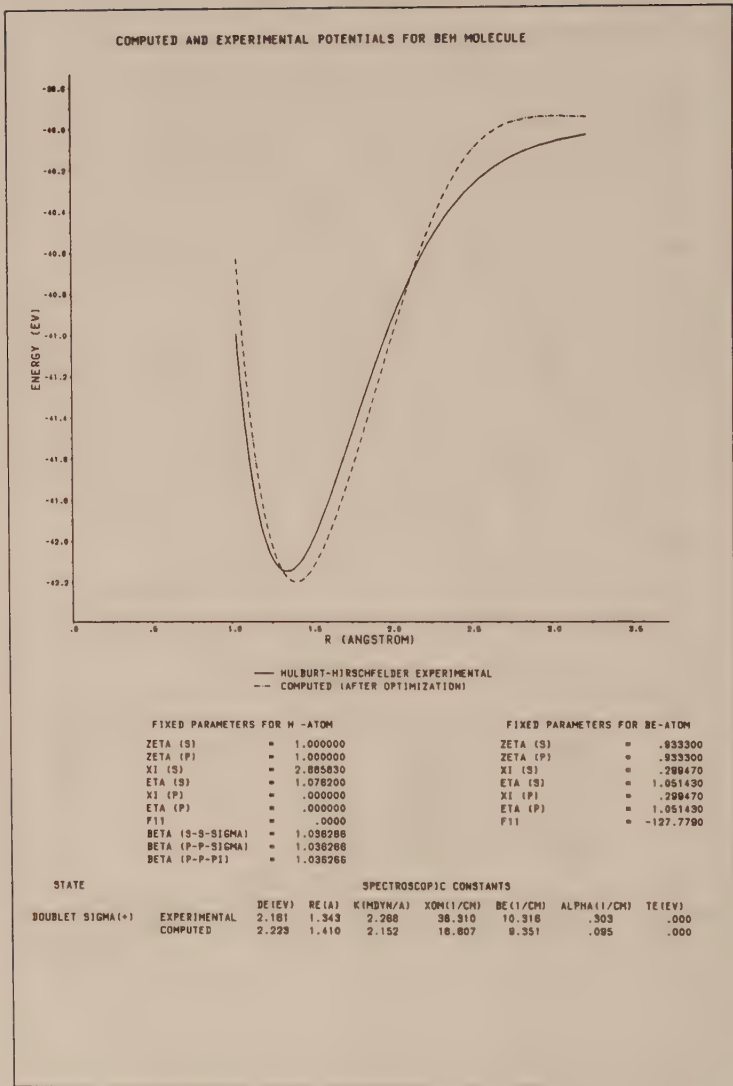


Abb.14. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HBe.

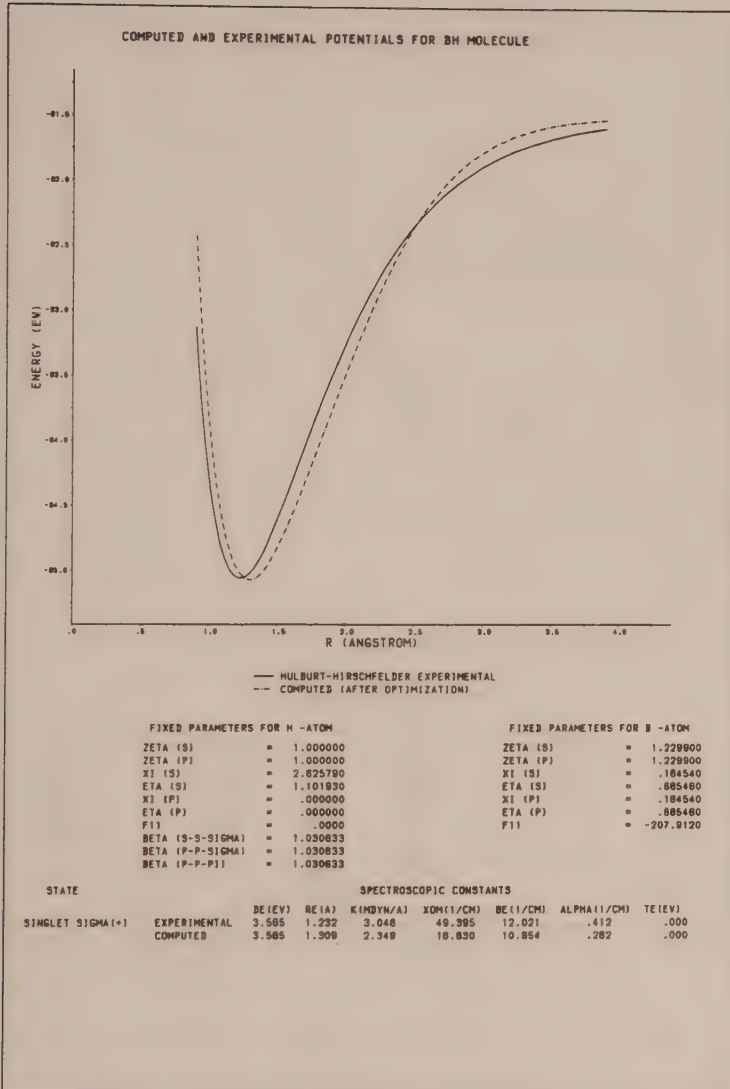


Abb.15. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HB.

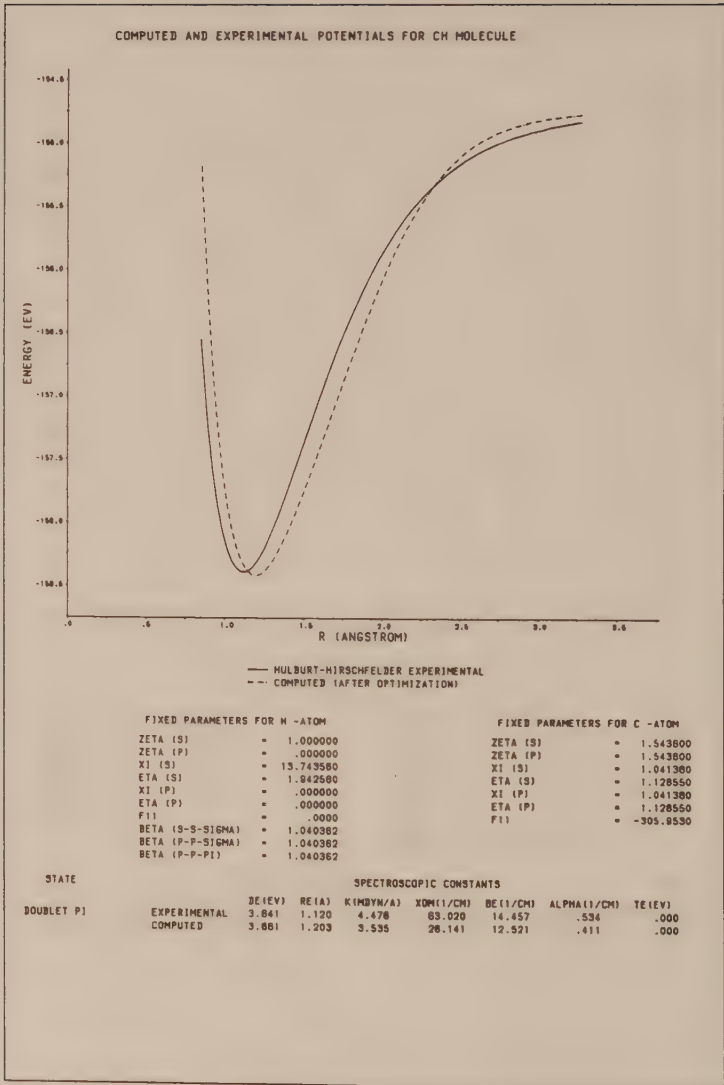


Abb.16. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HC.

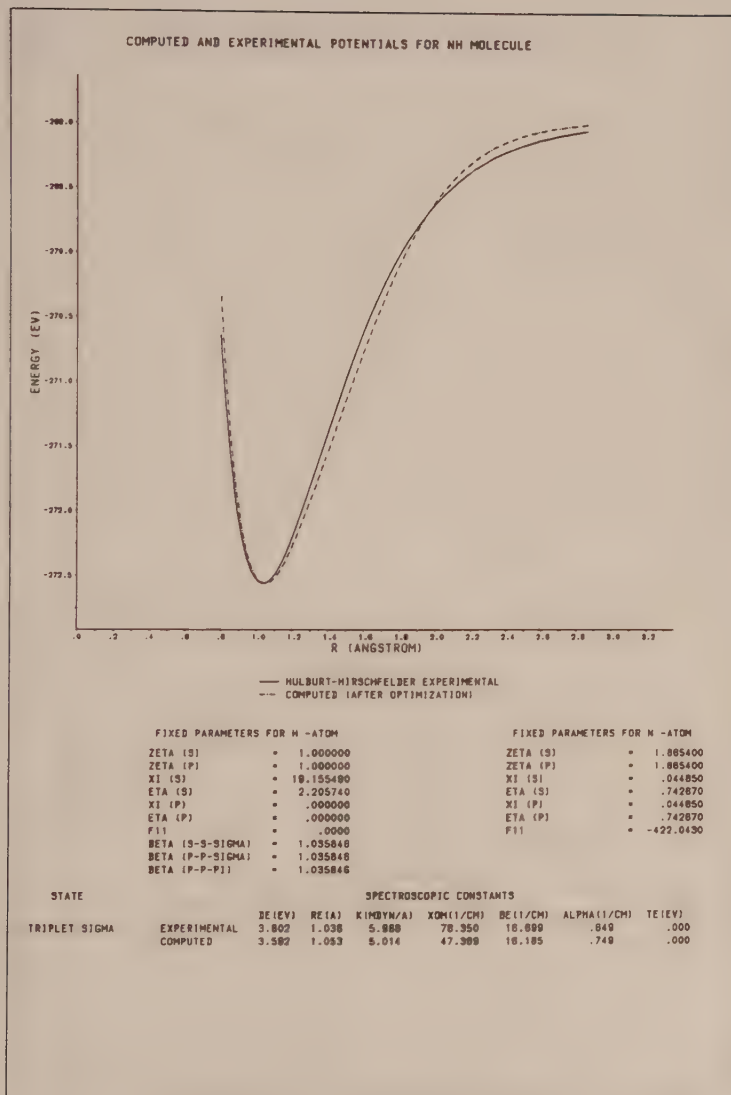


Abb.17. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HN.

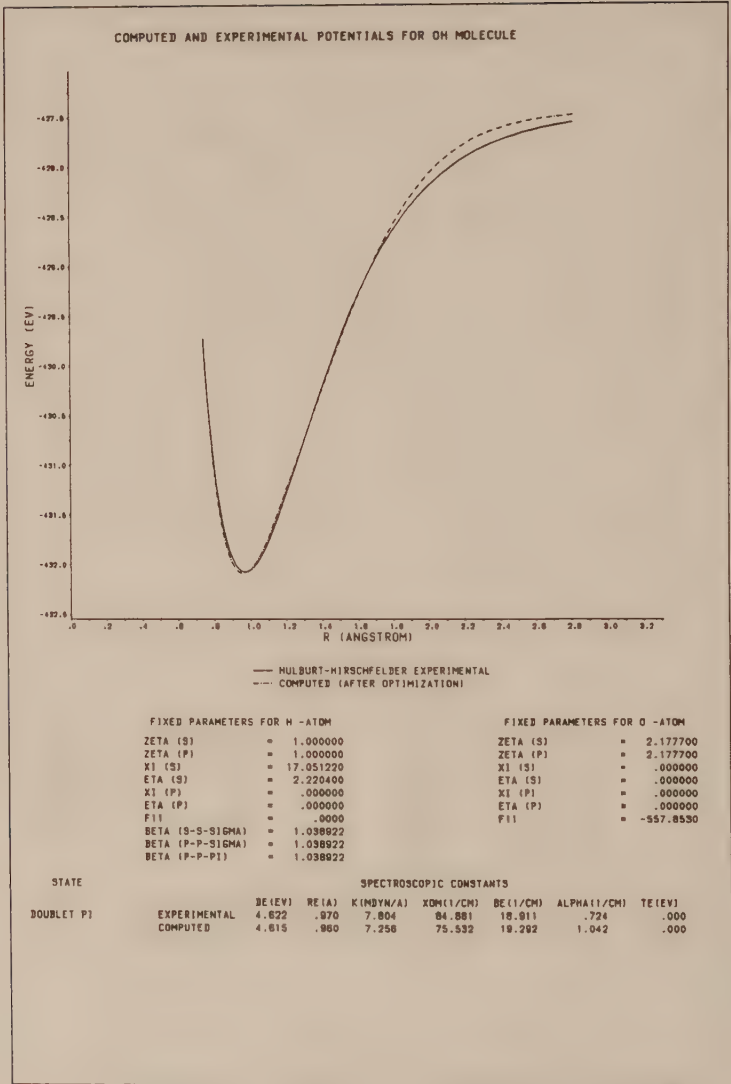


Abb.18. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HO.

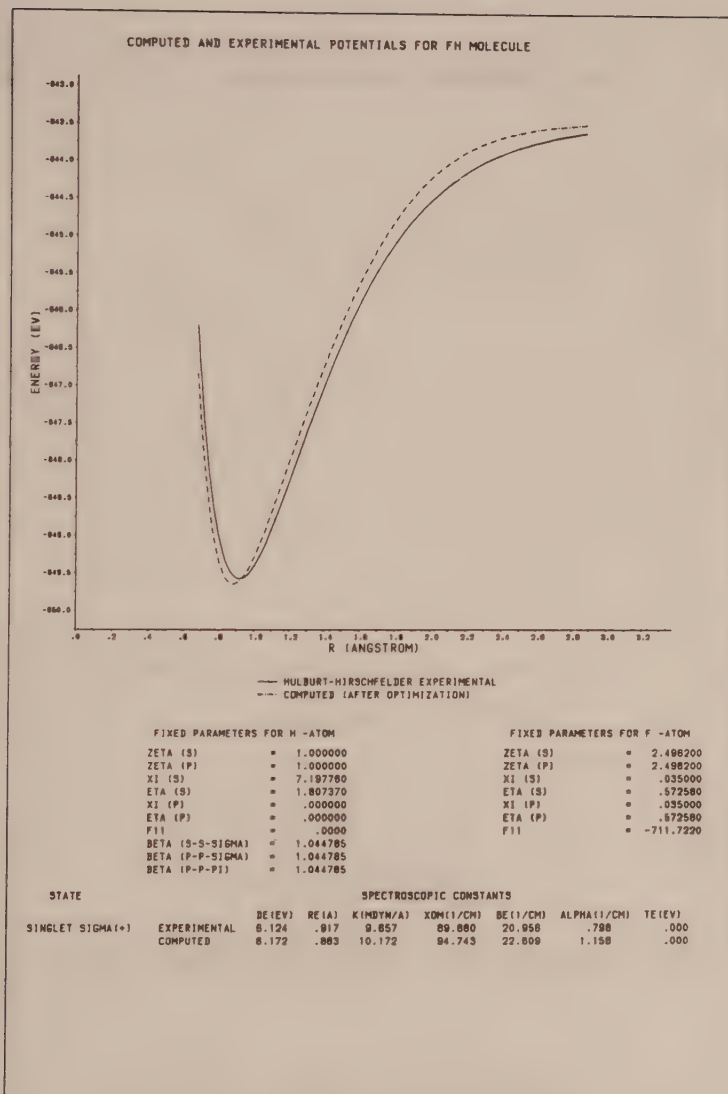


Abb.19. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von HF.

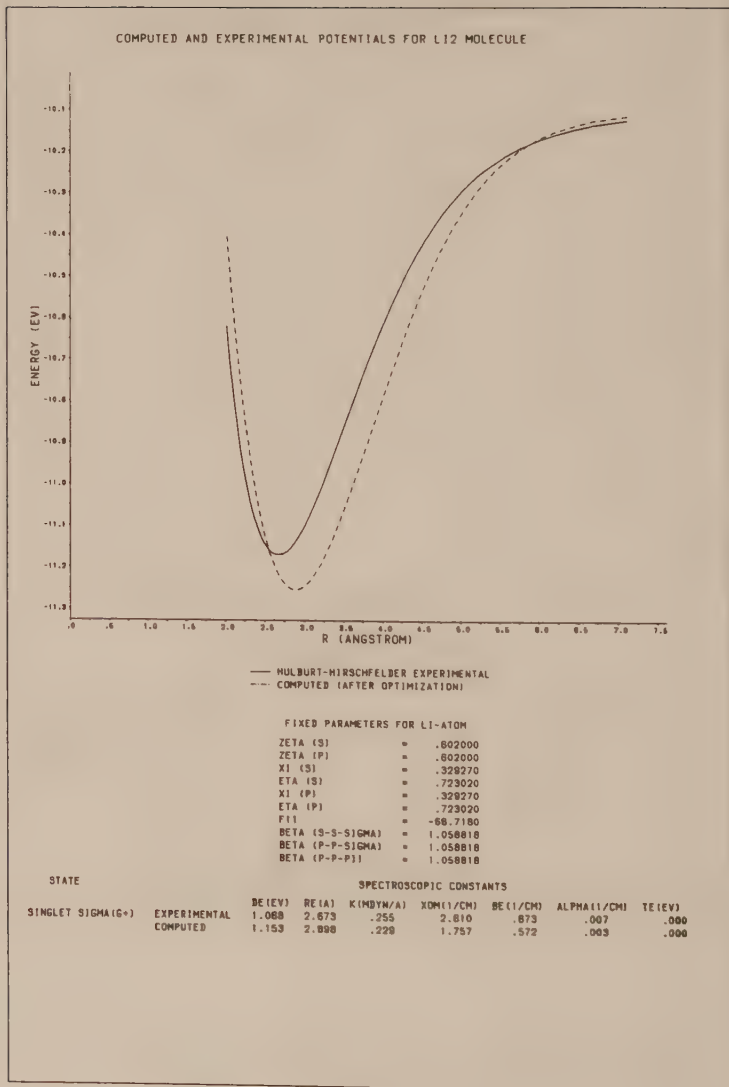


Abb.20. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von Li_2 .

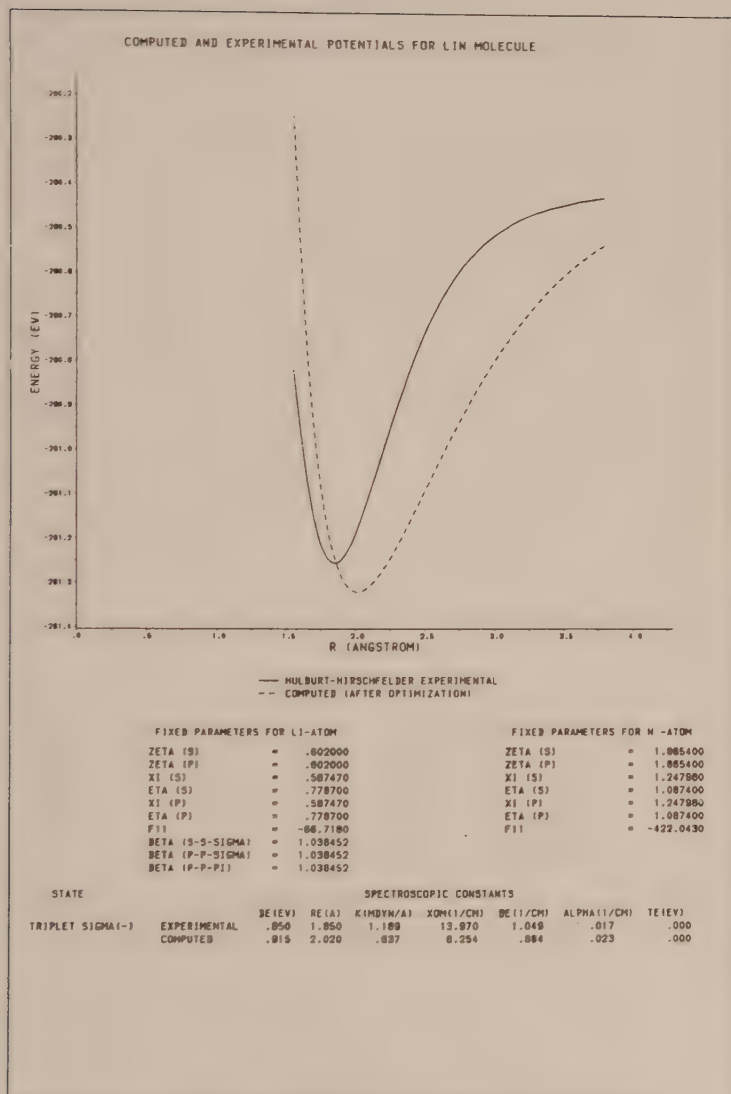


Abb.21. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von LiH.

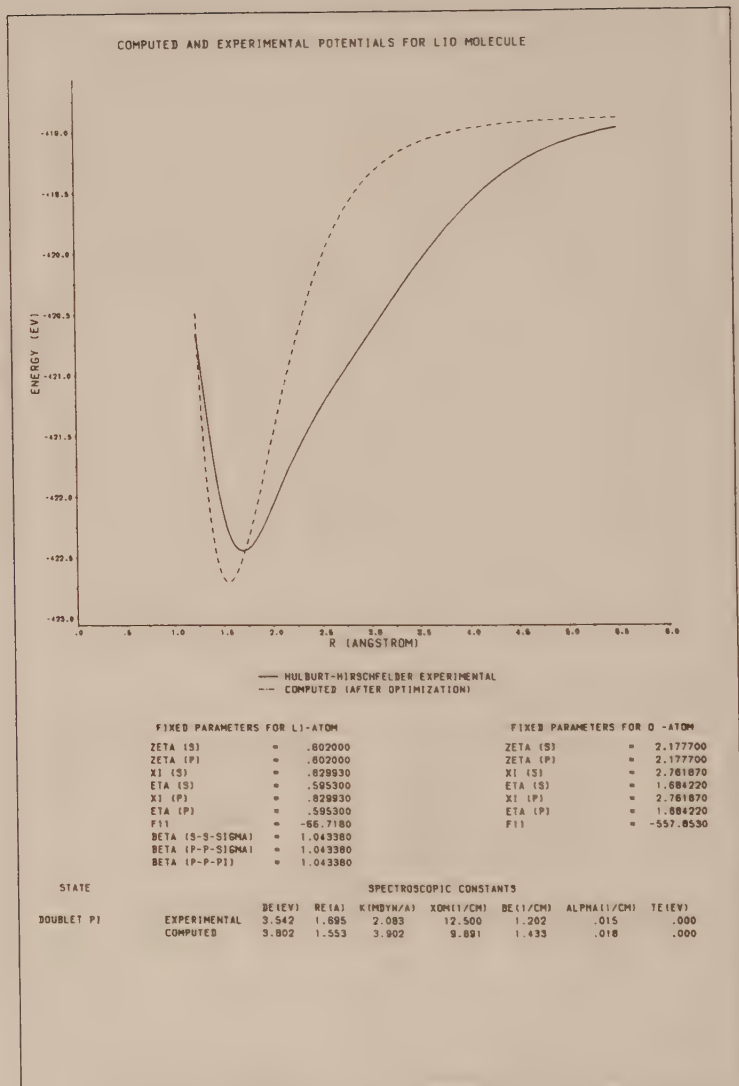


Abb.22. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von LiO.

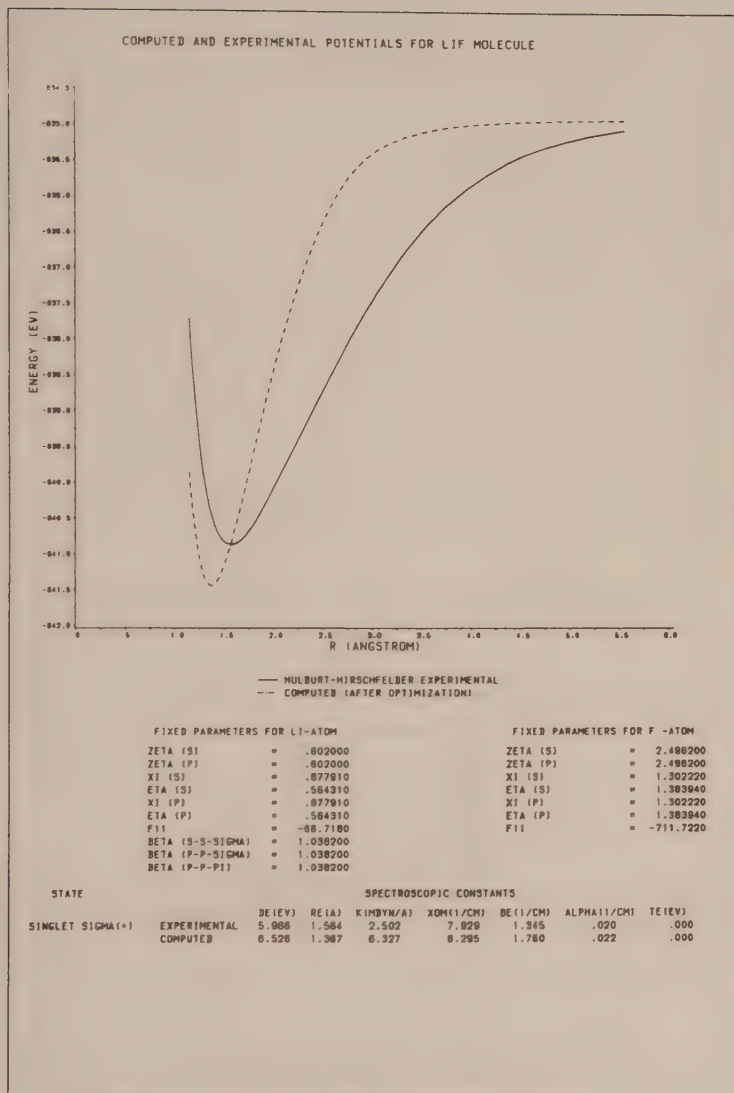
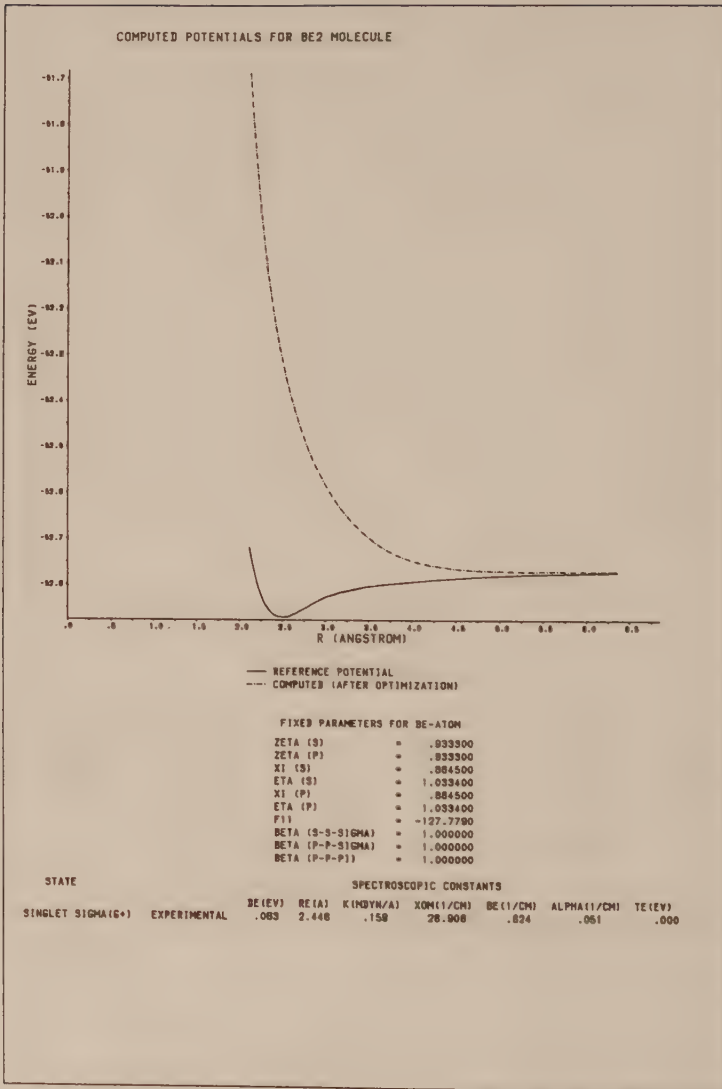


Abb.23. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von LiF.



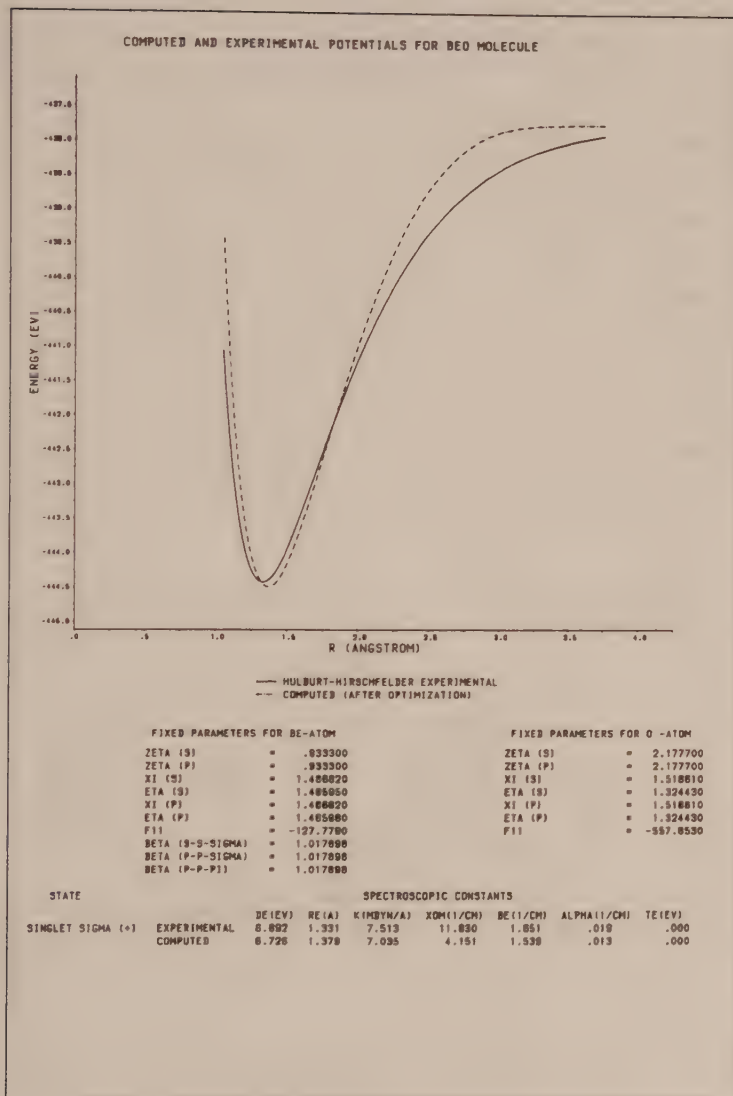


Abb.25. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BeO.

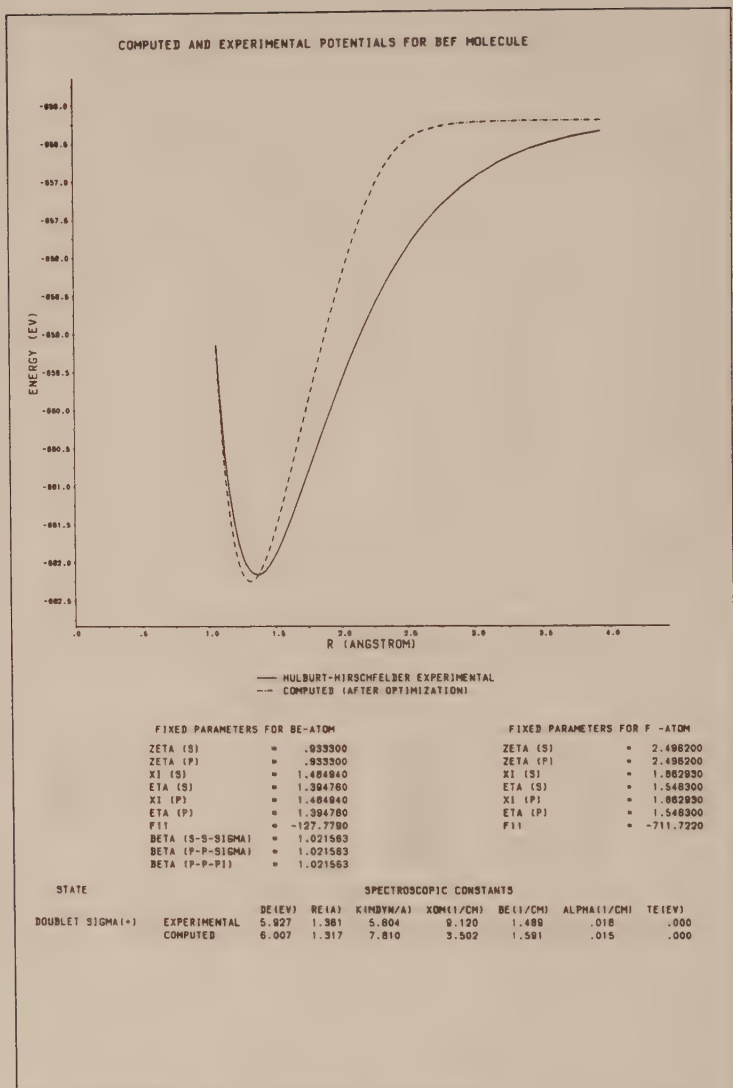


Abb.26. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BeF.

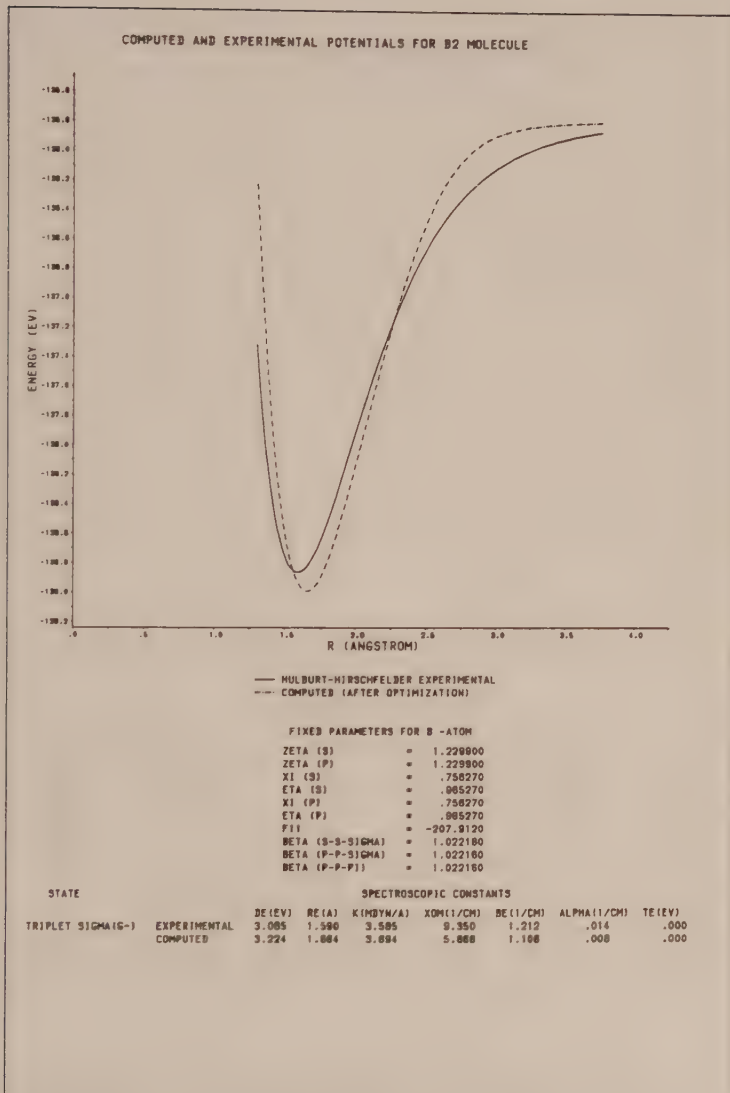


Abb.27. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von B₂.

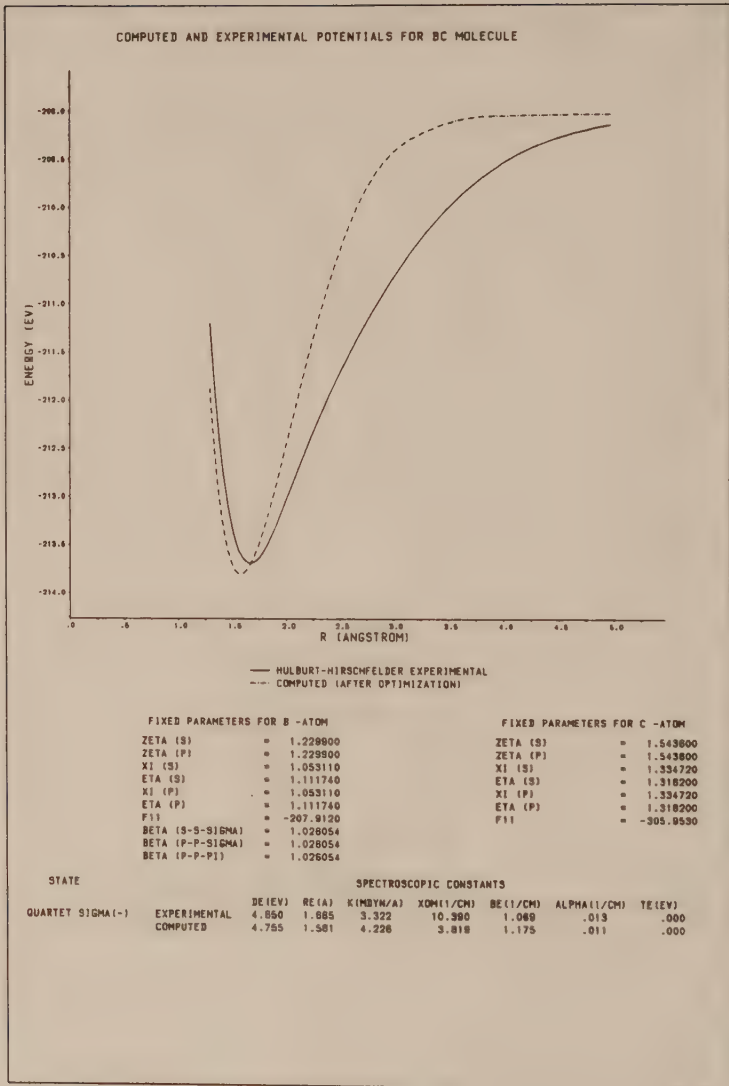


Abb.28. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BC.

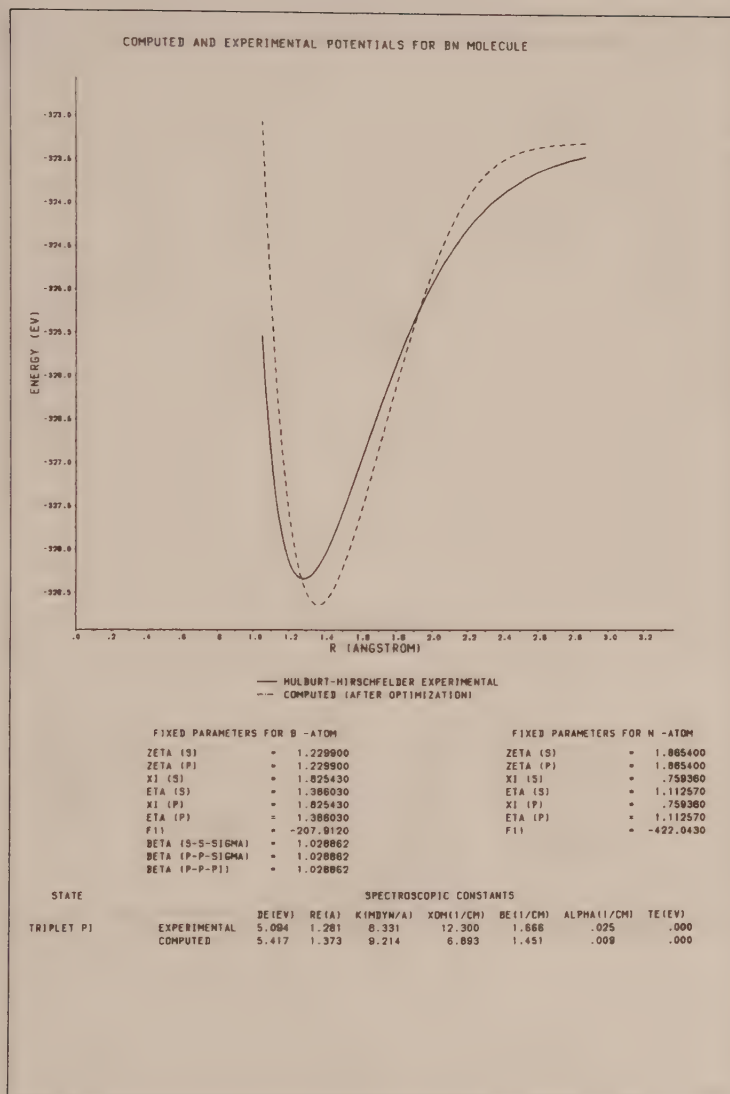


Abb.29. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BN.

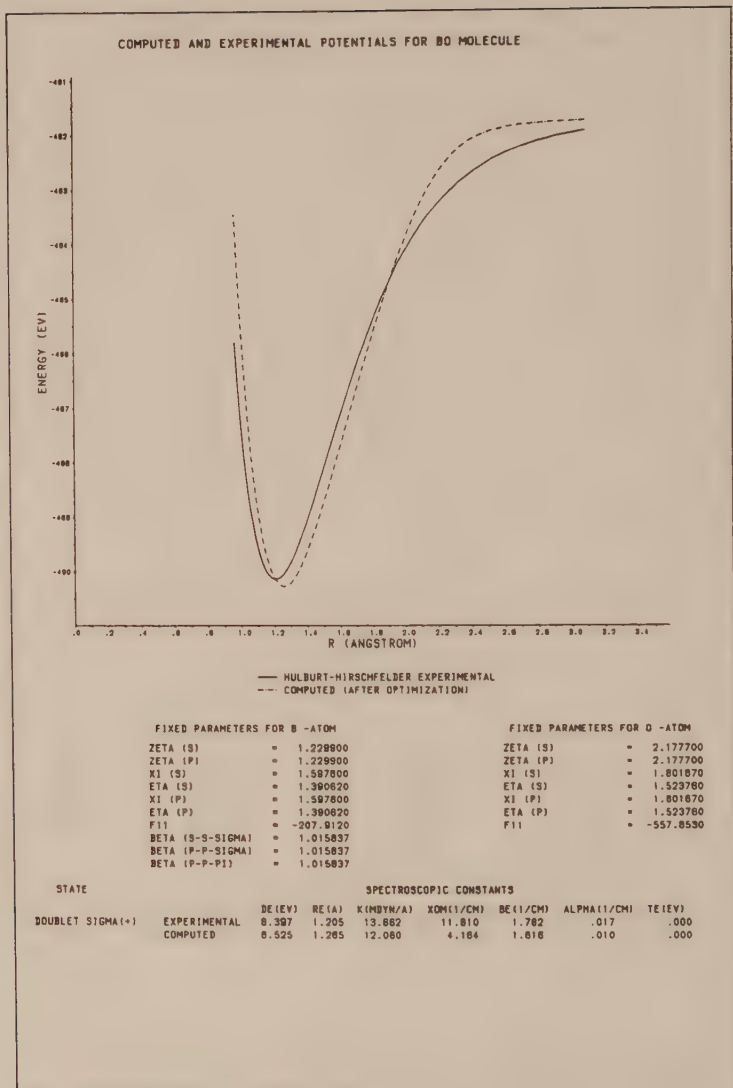


Abb.30. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BO.

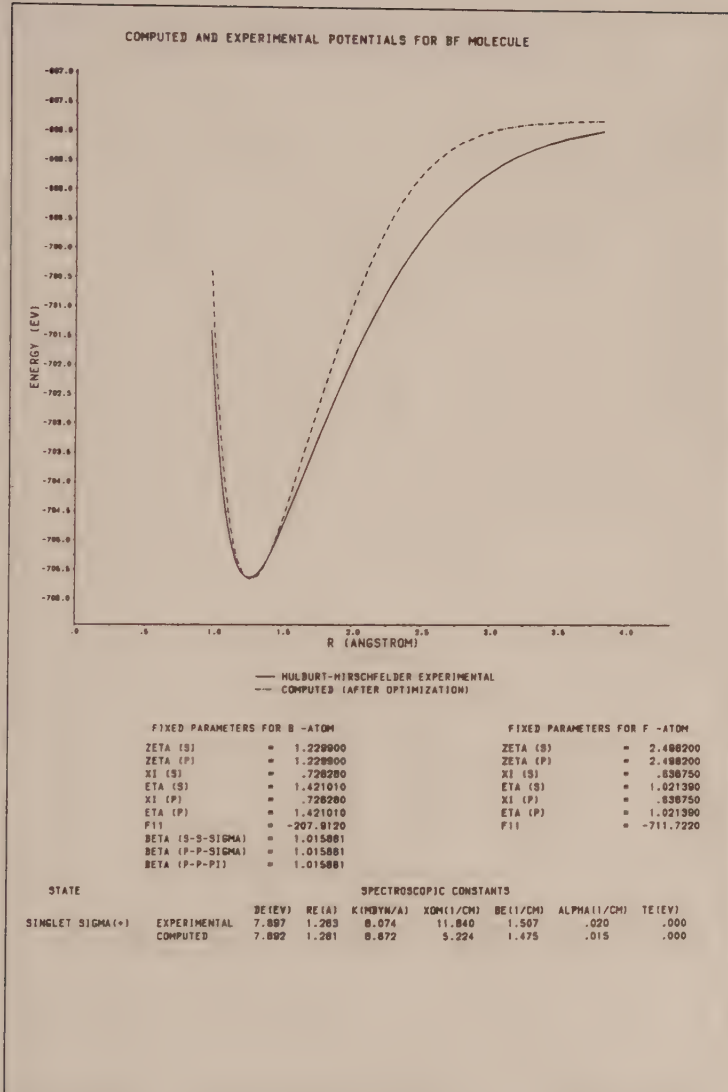


Abb.31. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von BF.

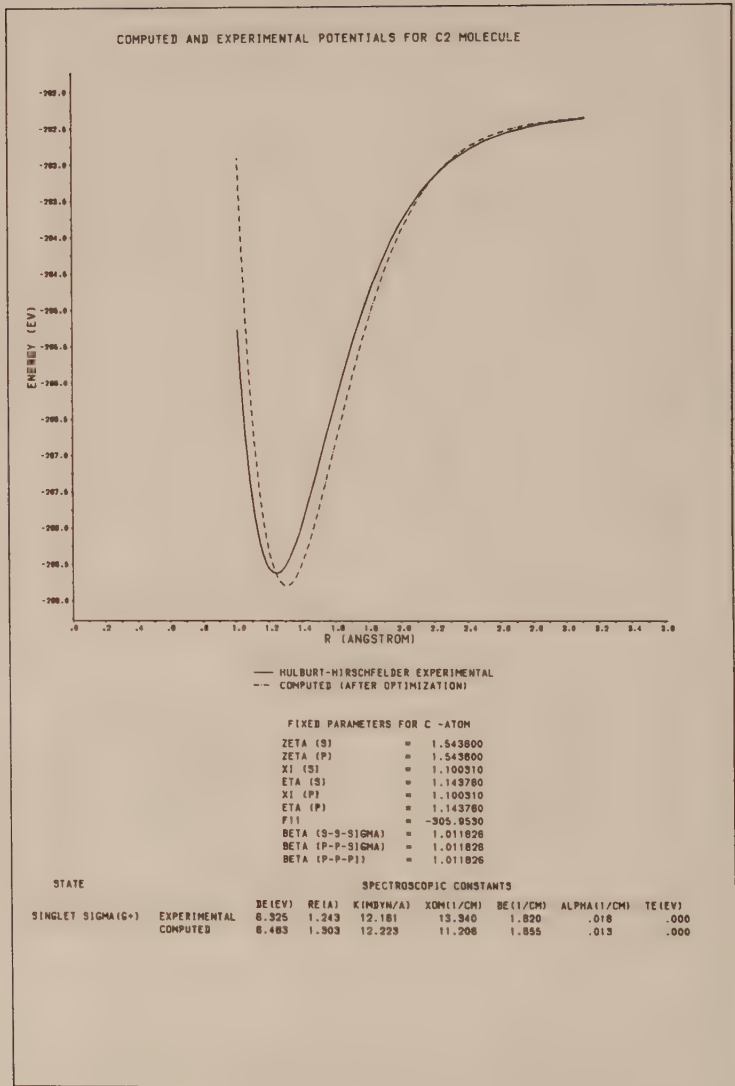


Abb.32. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von C₂.

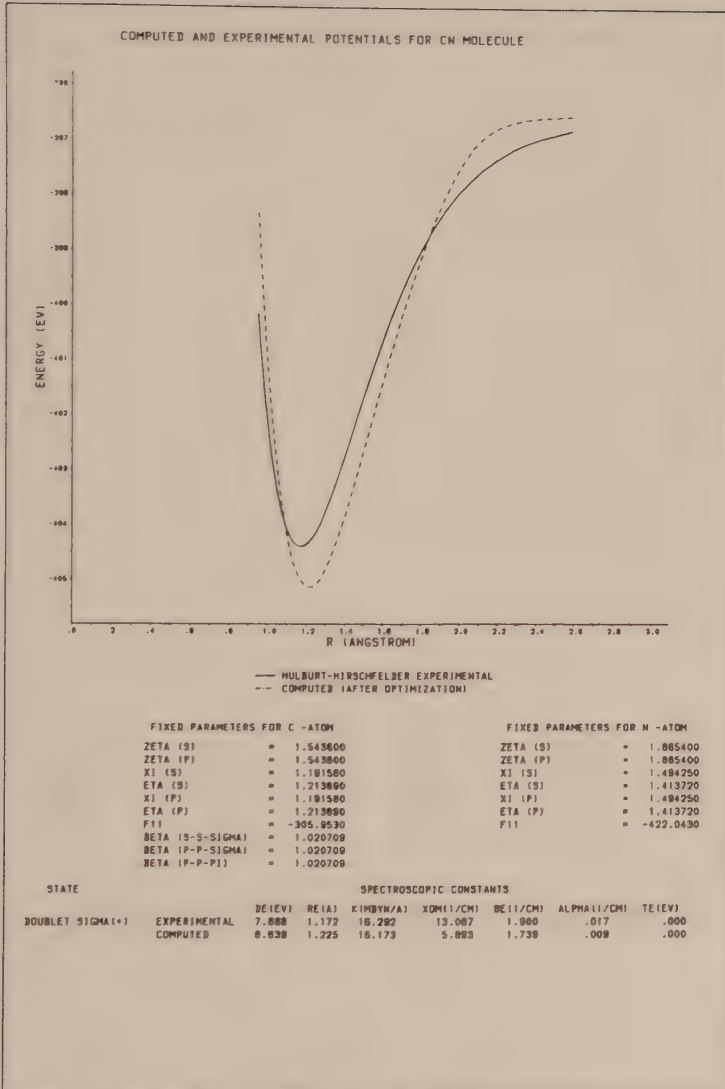


Abb.33. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von CN.

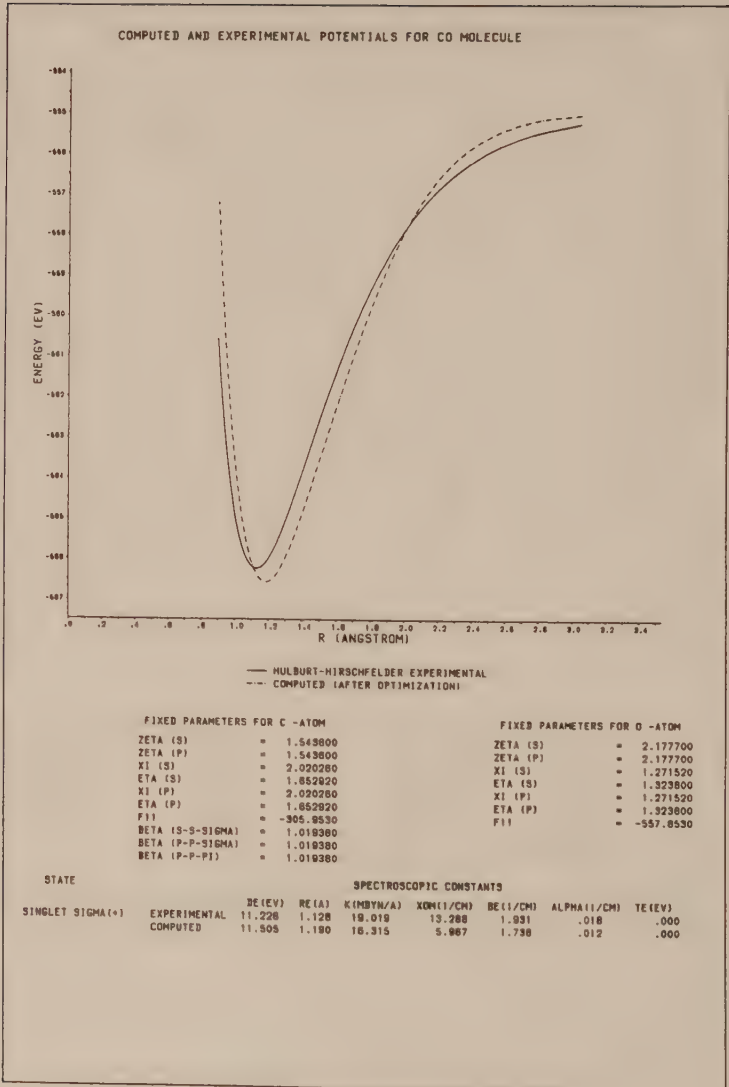


Abb.34. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von CO.

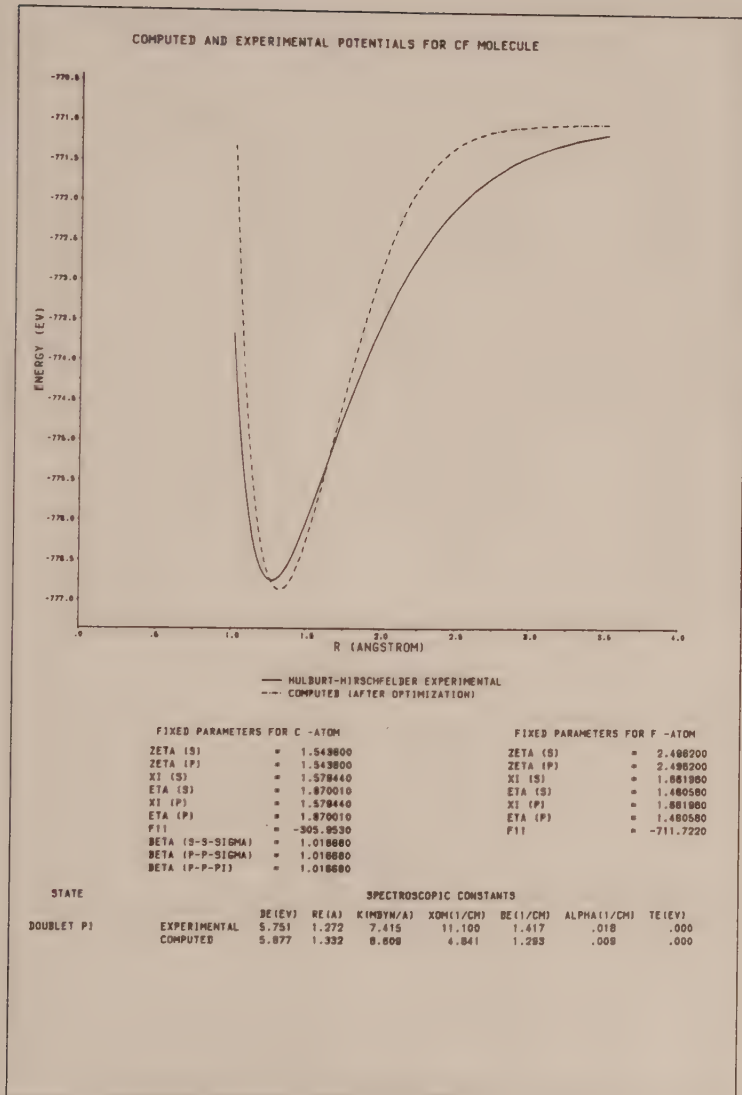


Abb.35. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von CF.

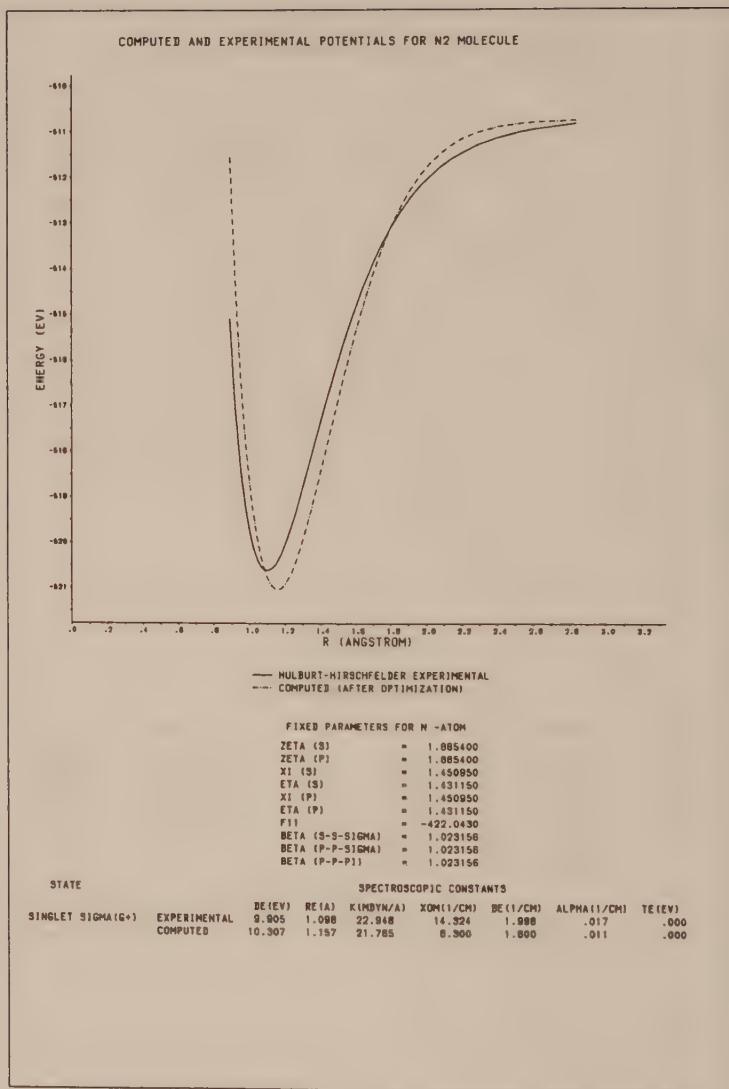


Abb.36. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von N₂.

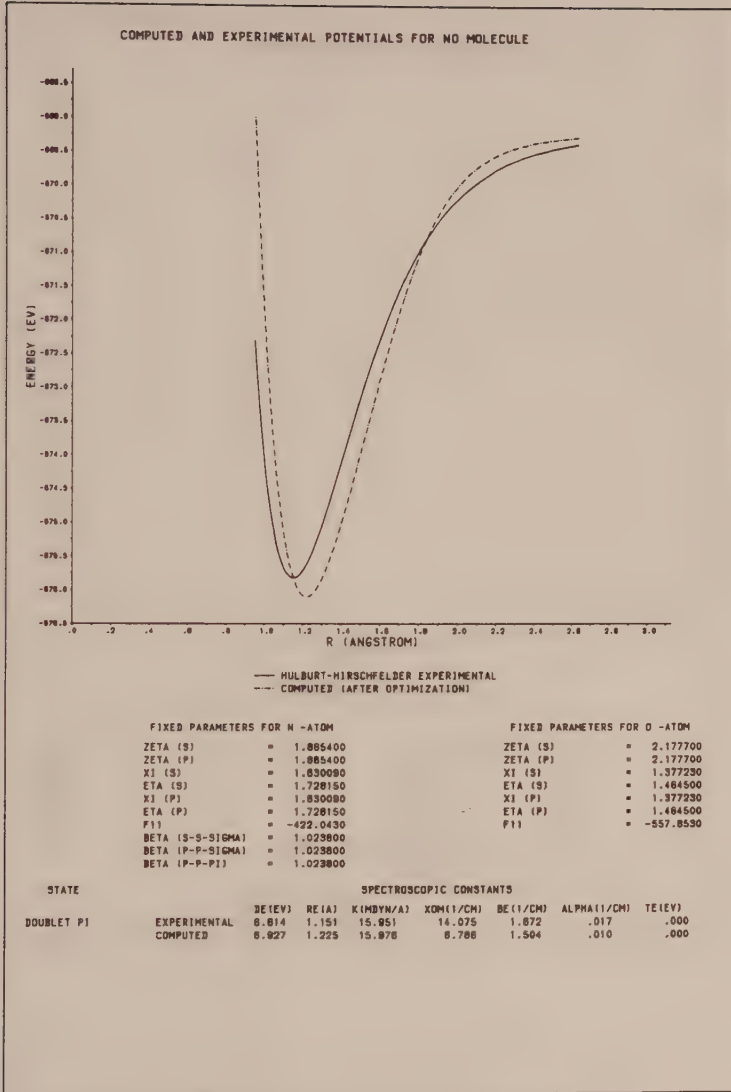


Abb.37. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von NO.

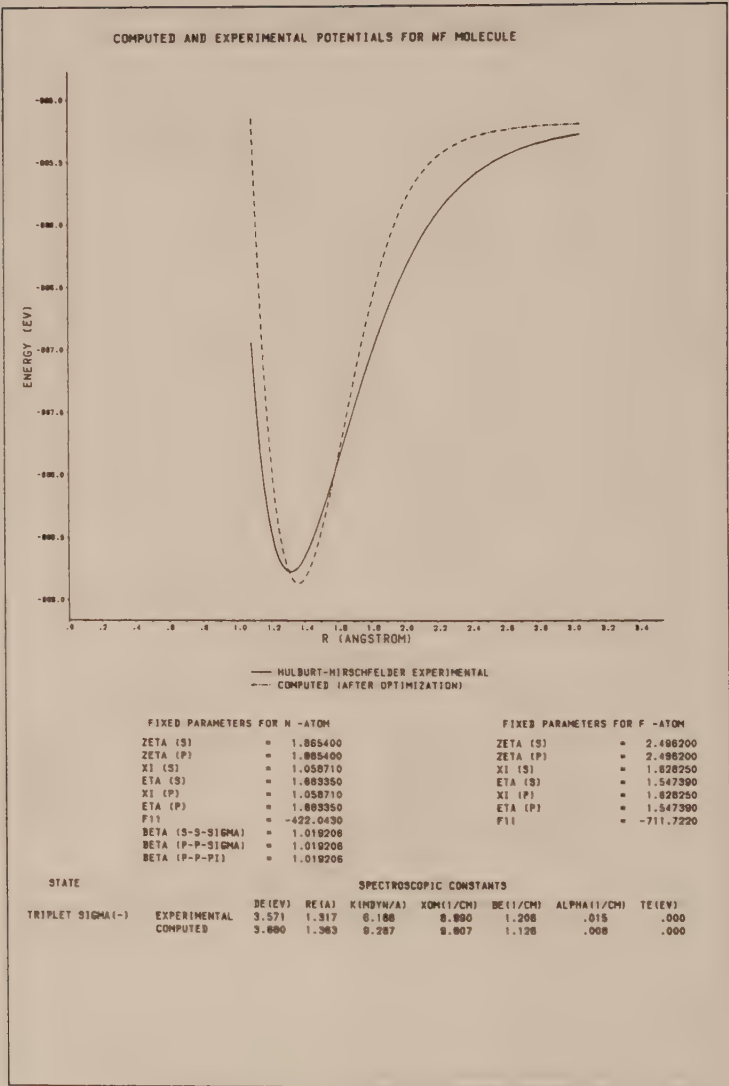


Abb.38. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von NF.

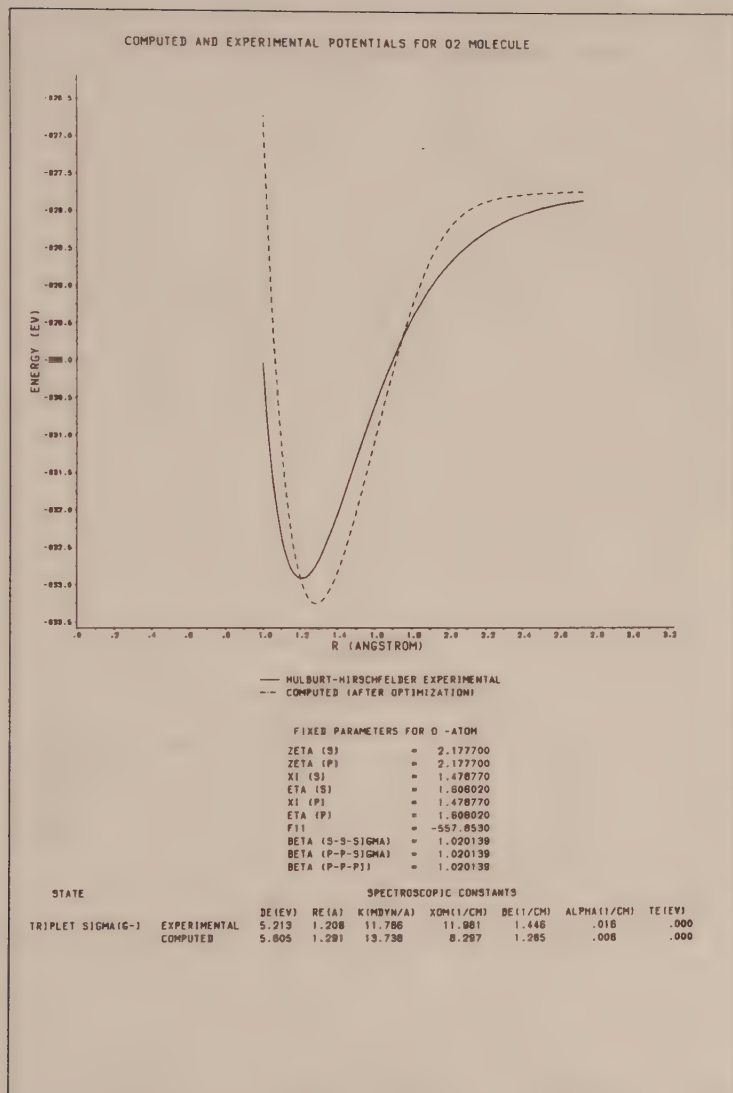


Abb.39. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von O₂.

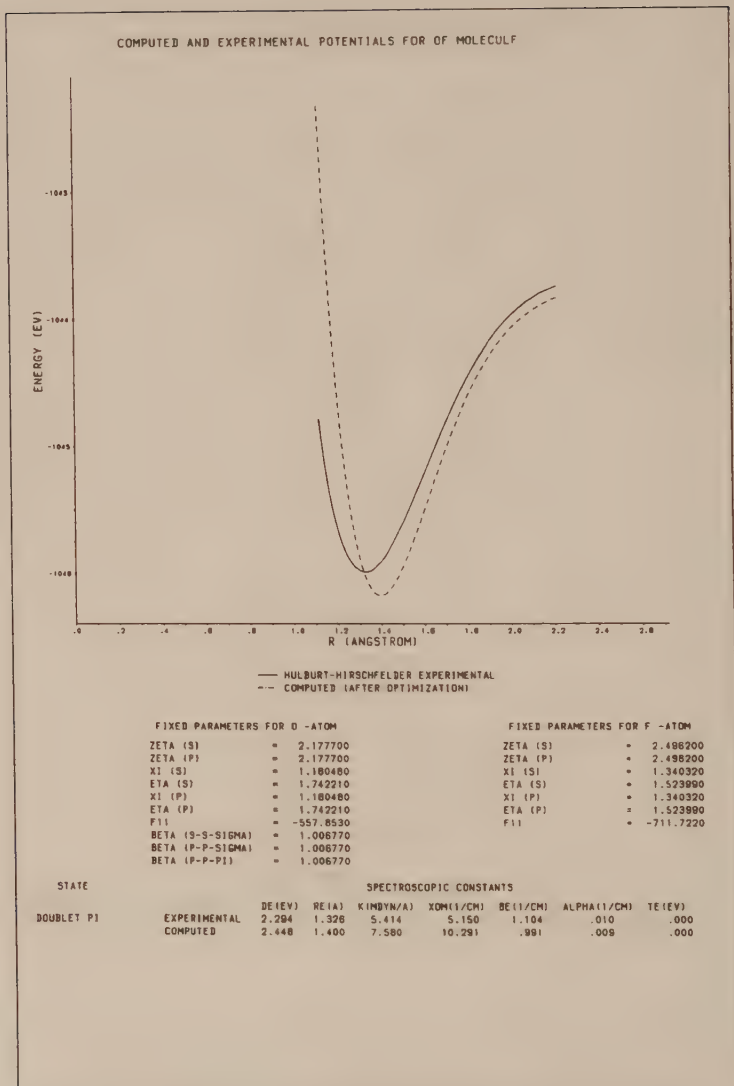


Abb.40. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von OF.

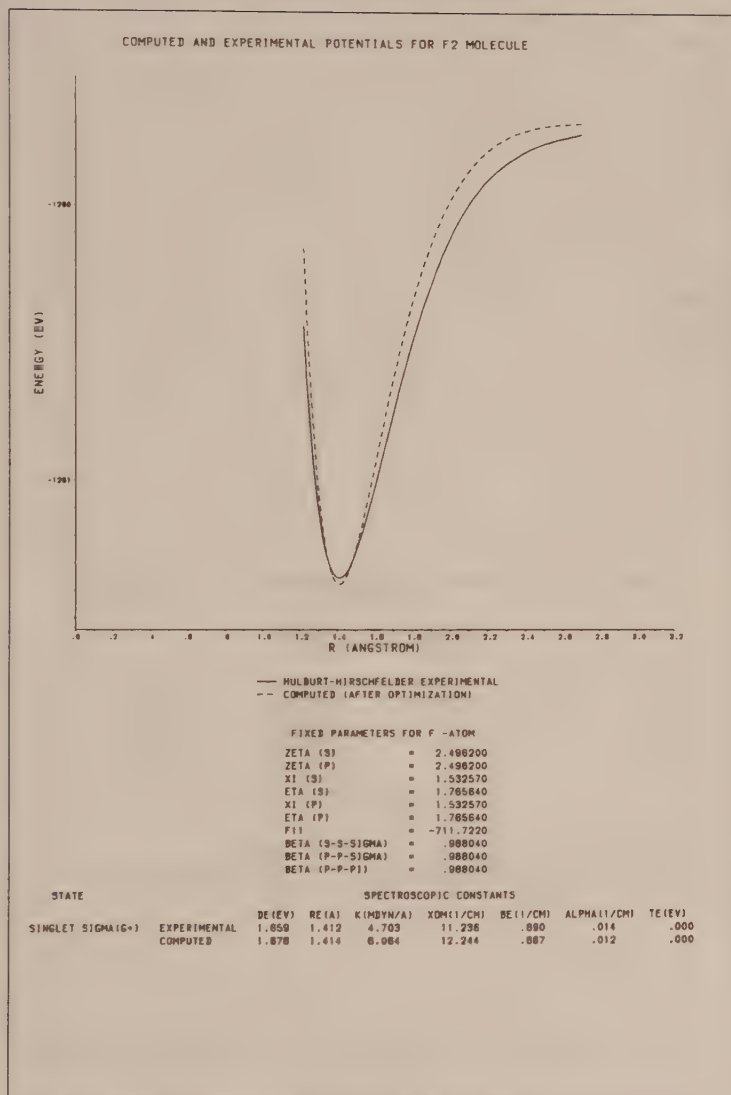


Abb.41. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von F₂.

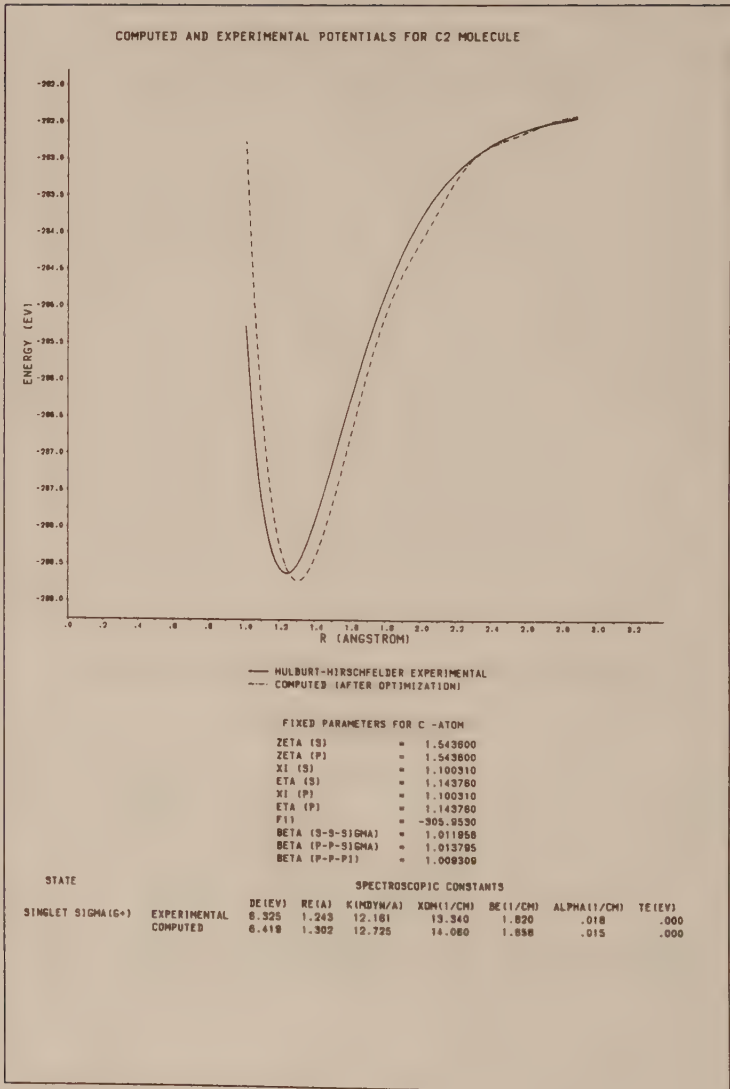


Abb.42. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von C_2 unter Verwendung differenzierter β - Parameter.
 $(\beta_{ss\sigma}^0 = 1.011958, \beta_{pp\sigma}^0 = 1.013795, \beta_{pp\pi}^0 = 1.009309).$

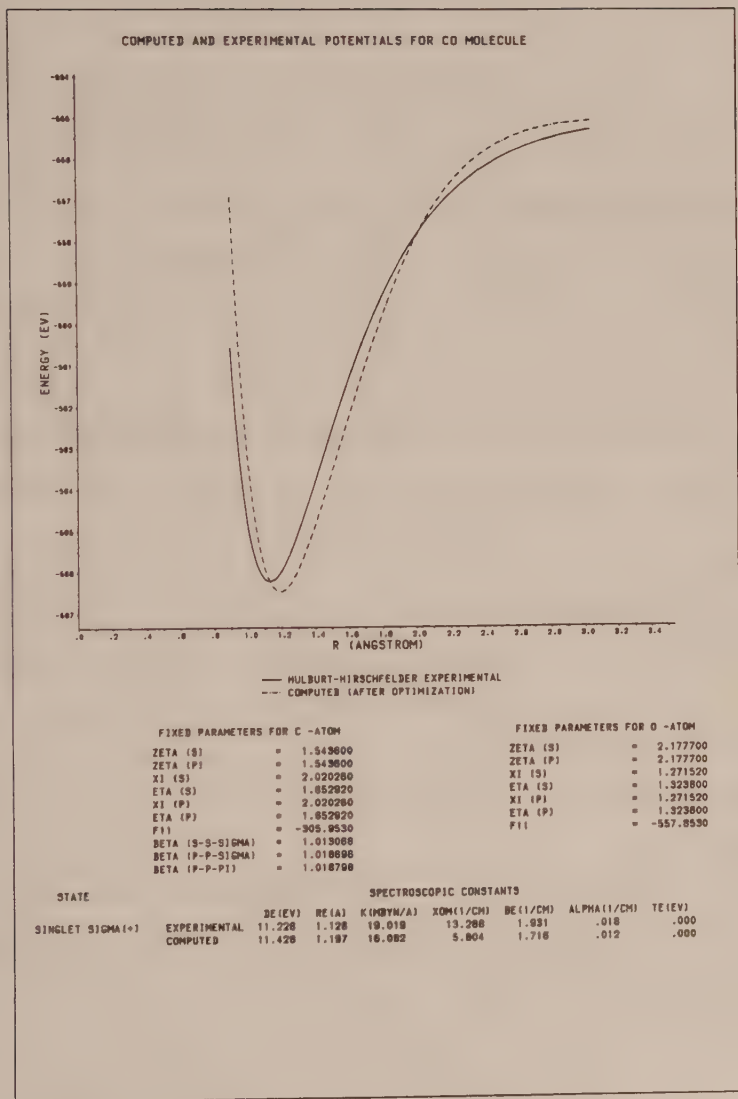


Abb.43. Berechnete und experimentelle Potentialkurve von CO unter Verwendung differenzierter β - Parameter.
 $(\beta_{ss\sigma}^0 = 1.013068, \beta_{pp\sigma}^0 = 1.018696, \beta_{pp\pi}^0 = 1.018798)$.

V.6. Anwendung des parametrisierten Modells auf angeregte Zustände von C_2 , N_2 und O_2 .

Bei der Berechnung von Potentialkurven für die tiefsten angeregten Zustände von C_2 , N_2 und O_2 (Tab. 13, Abb. 44 – 46) zeigt das Modell in **SNOBCI** deutlich seine Grenzen. Die berechneten Bindungsabstände r_e aller angeregten Zustände weichen deutlich stärker von den experimentellen Werten ab, als dies bei den Grundzuständen der Fall ist. Ebenso findet man nur mäßige Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Dissoziationsenergien. Die berechneten Anregungsenergien T_e sind im Falle von C_2 erheblich zu groß, während bei N_2 und O_2 noch akzeptable Werte resultieren. Im Falle von C_2 wird überdies die energetische Reihenfolge der angeregten Zustände nicht korrekt wiedergegeben. Offensichtlich ist die Parametrisierung an Hand der Grundzustände der zwei - atomigen Moleküle nicht auf angeregte molekulare Zustände übertragbar.

Dieses Ergebnis ist allerdings nicht unerwartet, da die veränderte Besetzung der MO's in den angeregten Zuständen einen deutlichen Einfluß auf die Größe und vor allem auf die Abstandsabhängigkeit der molekularen Slaterexponenten der Atome ausüben muß. Dies läßt sich ebenfalls relativ leicht an Hand der bereits in Kap. V.3.3. erwähnten Orbitalkorrelationsdiagramme nachvollziehen. Die Folge davon ist, daß auch die optimalen molekularen Bindungsparameter der angeregten Zustände von denen der Grundzustände differieren müssen.

Eine separate Bestimmung von Parametern für angeregte Zustände ist jedoch nicht sinnvoll, da keine Möglichkeit besteht, diese zusätzliche Information bei der Behandlung poly - atomarer Systeme auszunutzen.

Tab.13. Berechnete und experimentelle spektroskopische Konstanten der angeregten Zustände von C_2 , N_2 und O_2 (1. Zeile: experimentelle Referenzwerte aus Ref.35, 2. Zeile: berechnete Werte aus DIATCI).

Mol./Zust.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{eV})$			
C_2	$^3\Pi_g$	1.266 1.416	3.842 2.634	11.304 7.757	1788.2 1481.3	16.440 18.100	1.753 1.402	0.016 0.015	2.482 3.849		
	$^1\Pi_u$	1.318 1.422	5.284 4.073	9.145 8.646	1608.4 1563.9	12.078 12.272	1.616 1.390	0.017 0.011	1.040 2.410		
	$^3\Sigma_g^-$	1.369 1.542	5.527 3.987	7.644 6.016	1470.5 1304.5	11.190 8.888	1.499 1.182	0.016 0.009	0.798 2.496		
	$^3\Pi_u$	1.312 1.425	6.263 5.532	9.524 8.214	1641.4 1524.3	11.670 7.158	1.632 1.383	0.017 0.008	0.089 0.951		
	$^1\Sigma_g^+$	1.243 1.303	6.325 6.483	12.161 12.223	1854.7 1859.5	13.340 11.206	1.820 1.655	0.018 0.013	0.000 0.000		
	N_2	$^1\Sigma_u^-$	1.275 1.395	6.222 6.433	9.660 9.731	1530.3 1535.8	12.075 7.256	1.480 1.237	0.017 0.007	10.105 10.296	
		$^3\Sigma_u^-$	1.278 1.379	5.264 5.121	9.492 10.530	1516.9 1597.6	12.181 11.398	1.473 1.265	0.017 0.010	8.945 9.490	
		$^3\Pi_g$	1.213 1.262	4.897 5.695	12.395 17.559	1733.4 2063.1	14.122 15.622	1.638 1.512	0.018 0.010	8.219 7.823	
		$^3\Sigma_u^+$	1.287 1.380	3.681 3.320	8.801 9.307	1460.6 1502.0	13.872 16.969	1.455 1.264	0.018 0.015	6.224 6.987	
		$^1\Sigma_g^+$	1.098 1.157	9.905 10.307	22.948 21.765	2358.6 2297.0	14.324 8.300	1.998 1.800	0.017 0.011	0.000 0.000	
		O_2	$^1\Sigma_g^+$	1.227 1.320	3.577 4.122	9.673 11.180	1432.8 1540.3	14.000 11.393	1.400 1.209	0.018 0.009	1.636 1.483
			$^1\Delta_g$	1.216 1.306	4.232 4.620	10.370 12.057	1483.5 1599.6	12.900 10.501	1.426 1.236	0.017 0.009	0.982 0.985
$^3\Sigma_g^-$			1.208 1.291	5.213 5.605	11.766 13.738	1580.2 1707.5	11.981 8.297	1.446 1.265	0.016 0.006	0.000 0.000	

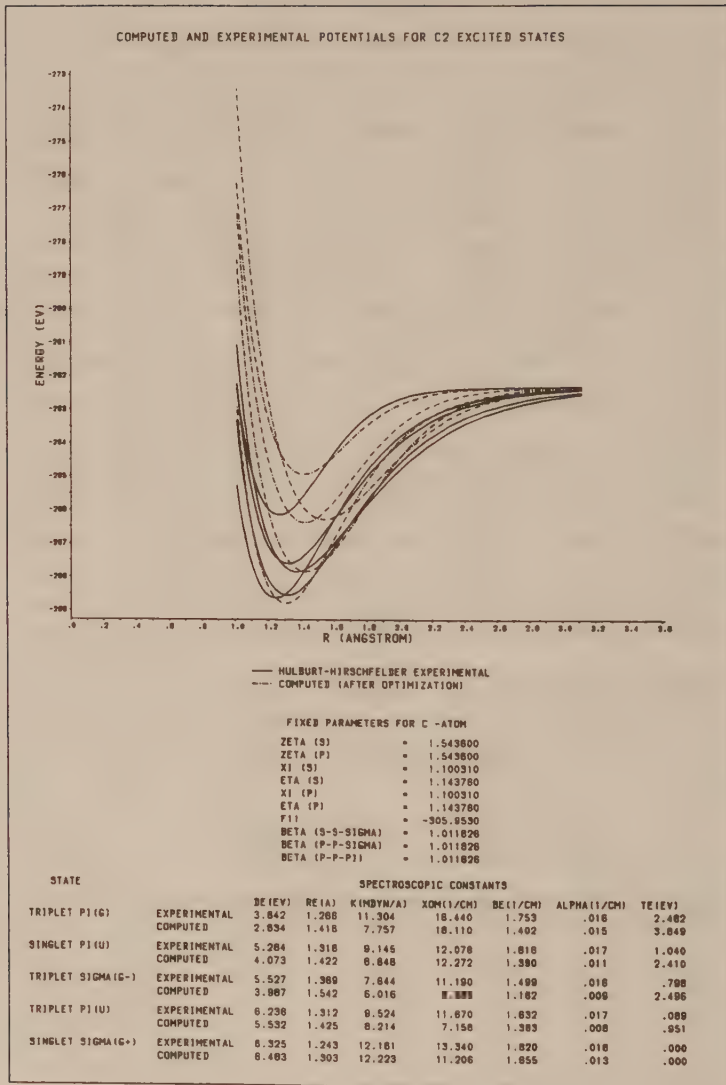
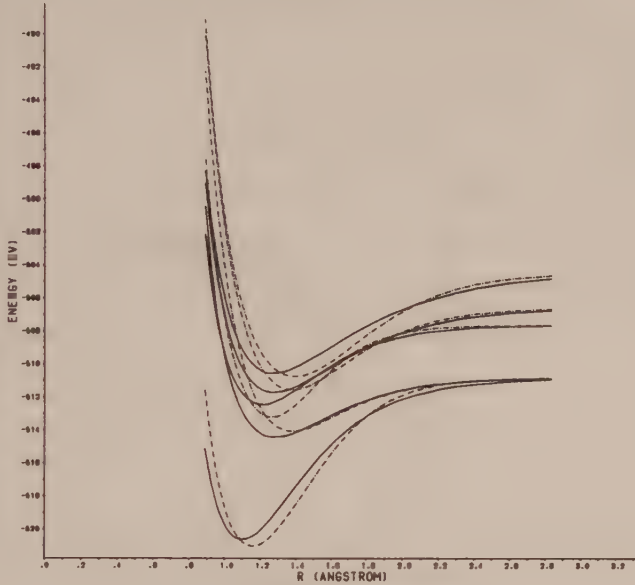


Abb.44. Angeregte Zustände von C₂.



FIXED PARAMETERS FOR N-ATOM

ZETA (S)	=	1.085400
ZETA (P)	=	1.085400
XI (S)	=	1.450950
ETA (S)	=	1.431150
XI (P)	=	1.450950
ETA (P)	=	1.431150
F11	=	-422.0430
BETA (S-S-SIGMA)	=	1.023156
BETA (P-P-SIGMA)	=	1.023156
BETA (P-P-P1)	=	1.023156

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		BE(EV)	BE(A)	K(MW/A)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)	TE(EV)
SINGLET SIGMA (U-)	EXPERIMENTAL	6.222	1.275	9.660	12.075	1.480	.017	10.105
	COMPUTED	6.455	1.265	9.731	7.258	1.237	.007	10.298
TRIPLET SIGMA (U-)	EXPERIMENTAL	5.264	1.278	9.492	12.181	1.473	.017	8.645
	COMPUTED	5.121	1.378	10.530	11.388	1.265	.010	9.490
TRIPLET PI (G)	EXPERIMENTAL	4.687	1.213	12.395	14.122	1.638	.018	8.219
	COMPUTED	5.665	1.262	17.558	15.622	1.512	.010	7.823
TRIPLET SIGMA (U+)	EXPERIMENTAL	3.861	1.287	8.801	13.872	1.455	.018	8.224
	COMPUTED	3.320	1.380	9.307	18.068	1.284	.015	8.987
SINGLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	9.805	1.088	22.848	14.324	1.688	.017	.000
	COMPUTED	10.307	1.157	21.765	8.300	1.800	.011	.000

Abb.45. Angeregte Zustände von N_2 .

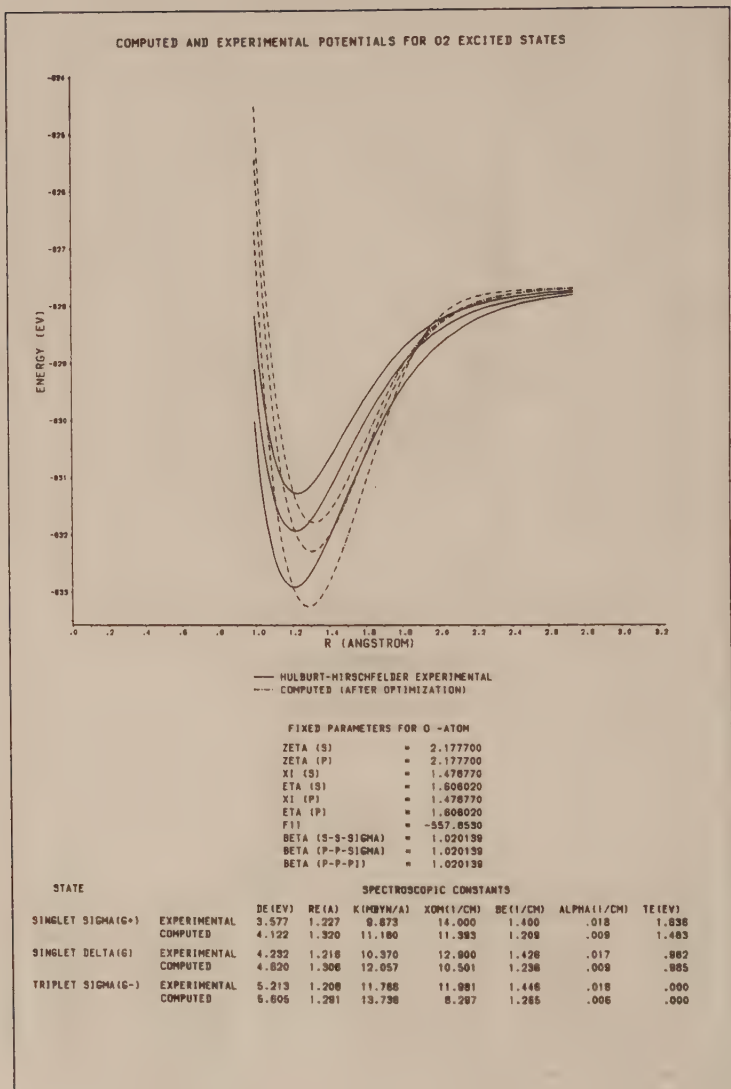


Abb.46. Angeregte Zustände von O₂.

V.7. Anwendung der Parameter auf poly - atomare Hydride XH_n und einige Kohlenwasserstoffe

Als nächstes mußte geprüft werden, inwieweit die Parameter aus den zwei - atomigen Molekülen überhaupt auf poly - atomare Systeme übertragbar sind und ob das gewählte einfache Modell auch bei einer limitierten CI - Expansion noch zu zufriedenstellenden Resultaten führt. Hierzu dienten als Testsysteme die poly - atomaren Hydride XH_n , bei denen auf Grund der geringen Anzahl von Valenz - Elektronen eine volle CVSCI - Rechnung möglich ist, und einige einfache Kohlenwasserstoffe, bei denen mit SNOBCI nur eine limitierte CI - Expansion durchgeführt werden kann. Für die Testkalkulationen wurden die, soweit bekannt, experimentell ermittelten Minimumsgeometrien der Testsysteme verwendet.

Die Resultate der Kalkulationen (Tab. 14 und 15) waren durchweg enttäuschend, da bei praktisch allen Testsystemen (Ausnahme BeH_2) die berechneten Bindungsenergien betragsmäßig erheblich zu groß und damit völlig inakzeptabel sind. Besonders eklatant wirkt sich dieser Defekt beim Methan - Molekül (Tab. 14) und den Kohlenwasserstoffen (Tab. 15) aus. Eine eingehendere Untersuchung an Hand der Kohlenwasserstoffe erbrachte, daß dafür praktisch ausschließlich der Bindungsparameter der XH - Bindung verantwortlich ist, denn während bereits eine geringfügige Variation des β_{CH}^0 - Parameters einen deutlichen Effekt auf die Bindungsenergien der Kohlenwasserstoffe ausübt, werden die Energien bei Variation des β_{CC}^0 - Parameters nur wenig beeinflusst.

Der Grund warum das Modell der Bindung im XH - Molekül auf größere Systeme nicht übertragbar ist, liegt vermutlich darin, daß die AO - Basis der Hydride extrem klein ist, so daß mit dieser kleinen Basis nur ein geringer Teil (weniger als 50%) der molekularen Extrakorrelationsenergien E_{MEK} in den XH - Molekülen reproduziert werden kann. Bei der Parametrisierung wird daher eine relativ große Korrektur der Energien durch den Bindungsparameter benötigt, um zu vernünftigen CI - Bindungsenergien zu gelangen. Diese Korrektur führt jedoch bei größeren Molekülsystemen mit mehreren

H-Atomen dazu, daß die XH-Bindungen insgesamt einen viel zu großen Beitrag zur Bindung im Molekül liefern.

Tab.14. CVSCI-Resultate für die Hydride XH_n mit exp. Gleichgewichtsgeometrie (Energien in eV) (1. Zeile: experimentelle, bzw. ab initio HF-Daten, 2. Zeile: berechnet ohne Parametrisierung, 3. Zeile: berechnet mit β -Parametern aus Tab. 10).

Mol.	r_{XH}	α_{HXH}	E_B	$E_{B,HF}$	E_{MEK}	Orbitalenergien				$\mu(D)^a$
BeH_2	1.33 ^b	180.00°				$2\sigma_g$	$1\sigma_u$			0.00
			-6.93	-5.44 ^c	-1.49	-13.28	-12.16			
			-4.34	-4.68	+0.34	-13.24	-12.35			
BH_3	1.0996	120.00°								0.00
			-6.59	-7.09	+0.50	-13.86	-12.96			
BH_3	1.0996	120.00°				$2a_1$	$1e'$			0.00
			-12.07 ^d	-10.06 ^e	-2.01	-18.89 ^f	-13.15			
			-8.35	-8.11	-0.24	-19.77	-14.25			
CH_4	1.094	109.47°								0.00
			-12.76	-12.76	0.00	-20.71	-14.97			
CH_4	1.094	109.47°				$2a_1$	t_2			0.00
			-18.20 ^g	-14.42	-3.26	-25.62	-14.82			
			-14.43	-12.85	-1.58	-24.77	-14.52			
NH_3	1.0124	106.67°								+1.47 ^h
			-23.92	-22.87	-1.05	-26.45	-15.51			
NH_3	1.0124	106.67°				$2a_1$	$1e$	$3a_1$		+1.85
			-12.93 ^h	-10.30 ⁱ	-2.63	-32.60	-19.31	-14.00		
			-7.68	-5.96	-1.72	-30.03	-15.68	-9.62		
OH_2	0.9572	104.52°								+1.84
			-15.14	-13.87	-1.27	-31.61	-17.16	-9.88		
OH_2	0.9572	104.52°				$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$	+1.85 ^h
			-10.07 ^h	-6.70 ^j	-3.37	-36.77	-19.54	-15.81	-13.83	
			-5.55	-4.23	-1.32	-35.21	-16.85	-12.52	-10.53	
OH_2	0.9572	104.52°								+1.70
			-11.17	-10.24	-0.93	-36.70	-18.65	-12.50	-10.49	

a) Ein positives Dipolmoment entspricht $A^- H_n^+$; b) Ref.49; c) Ref.50; d) Ref.51; e) Ref.52; f) Ref.53; g) Ref.43; h) Ref.54; i) Ref.55; j) Ref.56;

Tab.15. *SNOBCI* - Resultate für die Kohlenwasserstoffe mit exp. Gleichgewichtsgeometrie (Energien in eV) (1. Zeile: experimentelle, bzw. ab initio HF - Daten aus Ref.43, 2. Zeile: *SDCI* - Resultate, berechnet ohne Parametrisierung, 3. Zeile: *SDCI* - Resultate, berechnet mit β - Parametern aus Tab. 10).

	E_B	$E_{B, HF}$	E_{MEK}	HF-Orbitalenergien									
				σ_g	σ_u	σ_g	π_u						
2^a	-17.57	-13.09	-4.48	-28.13	-20.89	-18.58	-11.22						
	-12.33	-8.98	-3.35	-26.00	-19.43	-16.70	-9.74						
	-19.97	-17.21	-2.76	-27.10	-20.82	-17.87	-10.15						
				a_g	b_{2u}	b_{3u}	a_g	b_{1g}	b_{1u}				
4^b	-24.42	-18.88	-5.54	-28.11	-21.80	-17.62	-16.05	-14.05	-10.16				
	-18.32	-15.12	-3.20	-26.68	-20.43	-16.64	-14.51	-12.82	-9.15				
	-29.43	-26.99	-2.46	-27.99	-21.85	-17.94	-15.34	-13.96	-9.49				
				a_{1g}	a_{2u}	e_u	a_{1g}	e_g					
6^c	-30.87	-24.27	-6.60	-27.54	-22.72	-16.22	-13.50	-13.30					
	-24.27	-21.44	-2.83	-26.75	-23.19	-15.74	-13.02	-12.65					
	-39.09	-37.16	-1.93	-28.25	-23.72	-17.02	-13.62	-13.79					
				a_{1g}	e_{1u}	e_{2g}	a_{1g}	b_{1u}	b_{2u}	e_{1u}	a_{2u}	e_{2g}	e_{1g}
6^d	-59.29	-45.93	-13.36	-31.26	-27.59	-22.40	-19.27	-17.49	-16.84	-15.98	-13.55	-13.46	-9.0
	-43.03	-35.38	-7.65	-29.80	-26.15	-21.11	-18.34	-15.21	-16.49	-14.80	-12.83	-11.96	-8.0
	-64.96	-58.85	-6.11	-30.75	-27.14	-22.17	-19.48	-15.80	-17.72	-15.60	-13.22	-12.56	-8.1

a) $r_{CC} = 1.203 \text{ \AA}$, $r_{CH} = 1.060 \text{ \AA}$, $\alpha_{HCC} = 180^\circ$; b) $r_{CC} = 1.337 \text{ \AA}$, $r_{CH} = 1.086 \text{ \AA}$, $\alpha_{HCC} = 121.2^\circ$; c) $r_{CC} = 1.536 \text{ \AA}$, $r_{CH} = 1.091 \text{ \AA}$, $\alpha_{HCC} = 110.9^\circ$, gestaffelte Konformation; d) $r_{CC} = 1.397 \text{ \AA}$, $r_{CH} = 1.084 \text{ \AA}$, $\alpha_{HCC} = 120^\circ$, $\alpha_{CCC} = 120^\circ$.

Eine Lösung dieses Problems besteht darin, die optimalen Parameter aus der Parametrisierung der XH - Moleküle nicht in poly - atomaren Molekülen zu verwenden. Die Bestimmung der XH - Parameter muß vielmehr an Hand poly - atomarer Moleküle erfolgen, wozu sich die poly - atomaren Hydride XH_n anbieten, wo die Zahl n sinnvollerweise der normalen Koordinationszahl des X - Atoms entspricht. Natürlich ist es in diesen Fällen nicht mehr möglich, für die Parametrisierung die komplette Potentialhyperfläche des XH_n - Moleküls zu verwenden. Man ist gezwungen, für jedes XH_n - Molekül unter Verwendung der experimentellen Minimumsgeometrie einen Bindungsparameter β_{XH}^0 zu ermitteln, mit dem die experimentelle Bindungsenergie reproduzierbar ist.

In einer Serie von CVSCI - Kalkulationen wurden die entsprechenden β_{XH}^0 - Parameter

für die poly-atomaren Hydride BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 und OH_2 durch Interpolation ermittelt (Tab. 16).

Tab.16. Semiempirisch optimierte Bindungsparameter für die Hydride XH_n ($\beta_{ss\sigma}^0 = \beta_{pp\sigma}^0 = \beta_{pp\pi}^0$).

Bindung	$\beta_{ss\sigma}^0$	$\beta_{pp\sigma}^0$	$\beta_{pp\pi}^0$
H-Be	1.041600	1.041600	---
H-B	1.025900	1.025900	---
H-C	1.016700	1.016700	---
H-N	1.025900	1.025900	---
H-O	1.032290	1.032290	---

Die entsprechenden **SNOBCI**-Kalkulationen (Tab. 17) zeigen, daß mit diesen neuen Parametern die experimentellen Bindungsenergien der Hydride XH_n genau reproduziert werden können, während die Resultate an den zwei-atomigen Hydriden geringfügig schlechter ausfallen (Tab. 18, Abb. 47 - 51). Da auch die Resultate der Kalkulationen an den Kohlenwasserstoffen (Tab. 19) erwartungsgemäß deutlich besser ausfallen, ist es durchaus gerechtfertigt, die neuen Parameter für die Parametrisierung der XH -Wechselwirkungen zu verwenden, zumal die Parameter einer semi-empirischen Methode in der Praxis immer nur einen Kompromiß darstellen können.

Tab.17. CVSCI – Resultate für die Hydride XH_n mit exp. Gleichgewichts-
geometrie (Energien in eV) (1. Zeile: experimentelle, bzw. ab initio
HF – Daten, 2. Zeile: berechnet mit β – Parametern aus Tab. 16).

Mol.	E_B	$E_{B,HF}$	E_{MEK}	HF-Orbitalenergien			$\mu(D)$	
				$2\sigma_g$	$1\sigma_u$			
BeH_2	-6.93	-5.44	-1.49	-13.28	-12.16			
	-6.93	-7.44	+0.51	-13.94	-13.05			
				$2a_1'$	$1e'$			
BH_3	-12.07	-10.06	-2.01	-18.89	-13.15			
	-12.07	-12.04	-0.03	-20.57	-14.85			
				$2a_1$	t_2			
CH_4	-18.20	-14.42	-3.26	-25.62	-14.82			
	-18.20	-16.88	-1.32	-25.47	-14.75			
				$2a_1$	$1e$	$3a_1$		
NH_3	-12.93	-10.30	-2.63	-32.60	-19.31	-14.00	+1.47	
	-12.93	-11.56	-1.37	-31.14	-16.73	-9.79	+1.86	
				$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$	
OH_2	-10.07	-6.70	-3.37	-36.77	-19.54	-15.81	-13.83	+1.85
	-10.08	-9.11	-0.97	-36.40	-18.32	-12.48	-10.47	+2.00

Tab.18. Spektroskopische Konstanten der zwei – atomigen Hydride HX
(1. Zeile: experimentelle Daten, 2. Zeile: CVSCI – Resultate
berechnet mit den Bindungsparametern aus Tab.16).

Mol.	$r_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$	$k_e(\text{mdyn/\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\mu(D)^a$
HBe	1.343	2.161	2.268	2060.8	36.310	10.316	0.303	---
	1.402	2.378	2.205	2032.0	16.816	9.458	0.098	+0.418
HB	1.232	3.565	3.048	2366.9	49.395	12.021	0.412	-1.270
	1.321	3.406	2.256	2036.6	18.457	10.456	0.270	-1.430
HC	1.120	3.641	4.476	2858.5	63.020	14.457	0.534	-1.460
	1.275	2.754	2.899	2300.6	29.827	11.146	0.298	-1.152
HN	1.036	3.602	5.968	3282.3	78.350	16.699	0.649	-1.310
	1.087	3.063	4.304	2787.5	42.334	15.177	0.622	-1.590
HO	0.970	4.622	7.804	3737.8	84.881	18.911	0.724	-1.668
	0.981	4.155	6.414	3388.6	63.602	18.459	0.930	-1.617

Tab.19. *SNOBCI* - Resultate für die Kohlenwasserstoffe mit exp. Gleichgewichtsgeometrie (Energien in eV) (1. Zeile: experimentelle, bzw. ab initio HF - Daten, 2. Zeile: SDCI - Resultate, berechnet mit β - Parametern aus Tab. 16, 3. Zeile: MRDCI - Resultate, berechnet mit β - Parametern aus Tab. 16).

Mol.	E_B^a	$E_{B, HF}$	E_{MEK}	HF-Orbitalenergien							
				σ_g	σ_u	σ_g	π_u				
C ₂ H ₂	-17.57	-13.09	-4.48	-28.13	-20.89	-18.58	-11.22				
	-16.92	-14.01	-2.91	-26.83	-20.02	-17.27	-10.13				
	-16.96 ^b		-2.95								
				a_g	b_{2u}	b_{3u}	a_g	b_{1g}	b_{1u}		
C ₂ H ₄	-24.42	-18.88	-5.54	-28.11	-21.80	-17.62	-16.05	-14.05	-10.16		
	-23.75	-21.02	-2.73	-27.49	-21.00	-17.26	-15.08	-13.19	-9.48		
	-23.74 ^b		-2.72								
				a_{1g}	a_{2u}	e_u	a_{1g}	e_g			
C ₂ H ₆	-30.87	-24.27	-6.60	-27.54	-22.72	-16.22	-13.50	-13.30			
	-30.74	-28.39	-2.35	-27.52	-22.80	-16.31	-13.52	-13.04			
	-30.72 ^b		-2.33								
				a_{1g}	e_{1u}	e_{2g}	a_{1g}	b_{1u}	b_{2u}	e_{1u}	a_{2u}
C ₆ H ₆	-59.29	-45.93	-13.36	-31.26	-27.59	-22.40	-19.27	-17.49	-16.84	-15.98	-13.55
	-56.64	-50.13	-6.51	-30.71	-26.92	-21.75	-19.02	-15.88	-16.87	-15.32	-13.33
	-56.44 ^b		-6.31								

a) Korrigierte Bindungsenergien, vgl. Kap. V.8.1.; b) MRDCI - Resultate unter Verwendung von drei Referenzkonfigurationen.

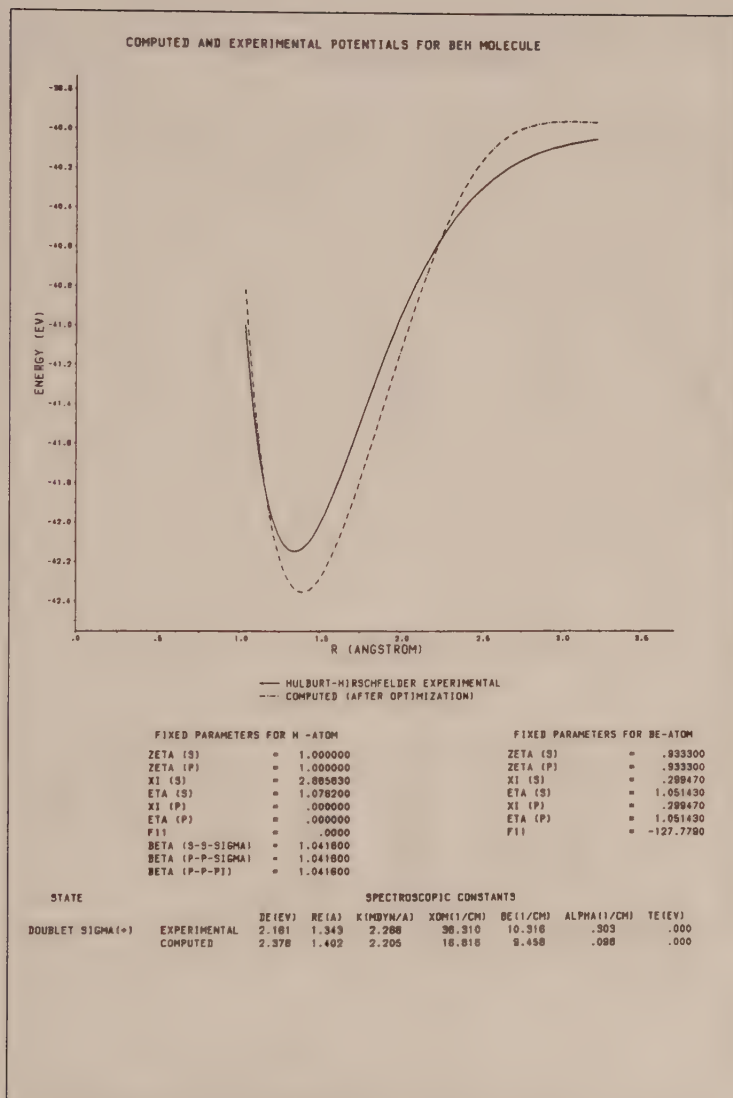


Abb.47. Berechnete und experimentelle Potentialkurven von BeH mit den Bindungsparametern aus Tab.16.

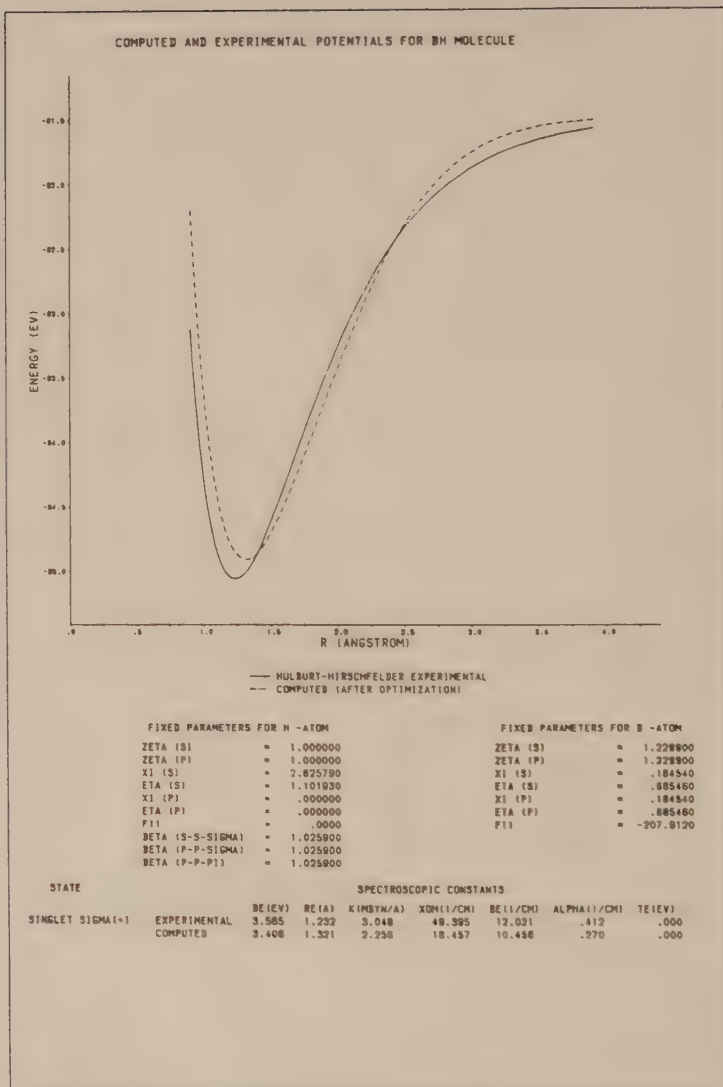


Abb.48. Berechnete und experimentelle Potentialkurven von BH mit den Bindungsparametern aus Tab.16.

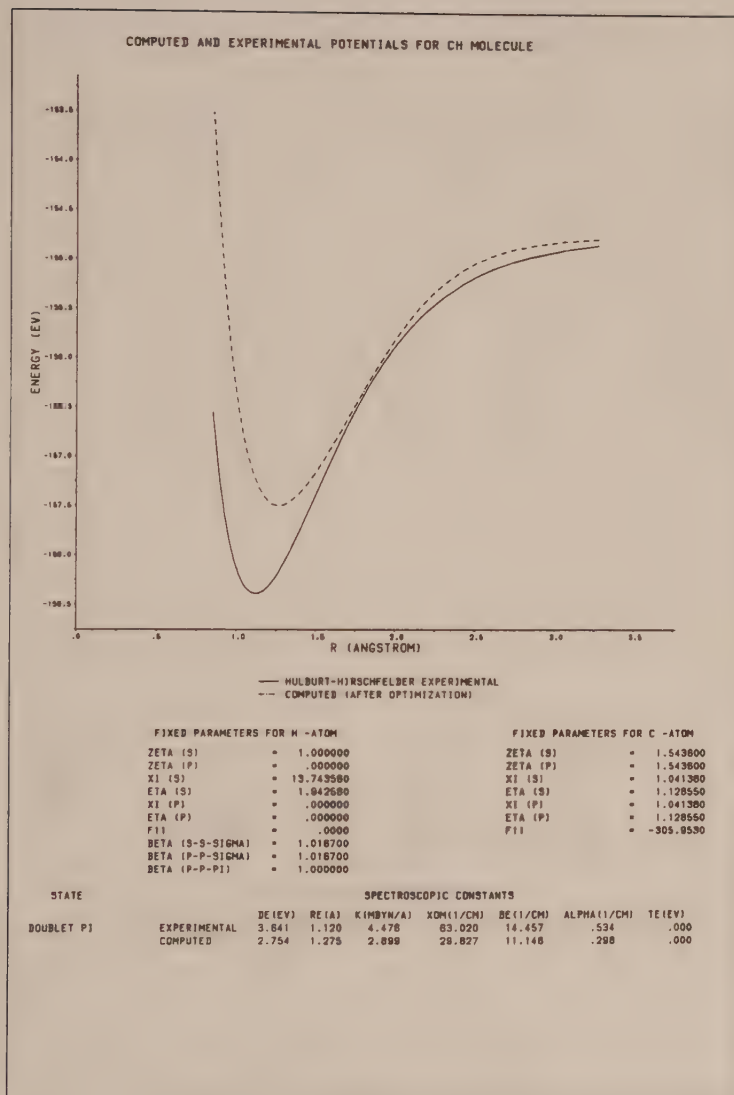


Abb.49. Berechnete und experimentelle Potentialkurven von CH mit den Bindungsparametern aus Tab.16.

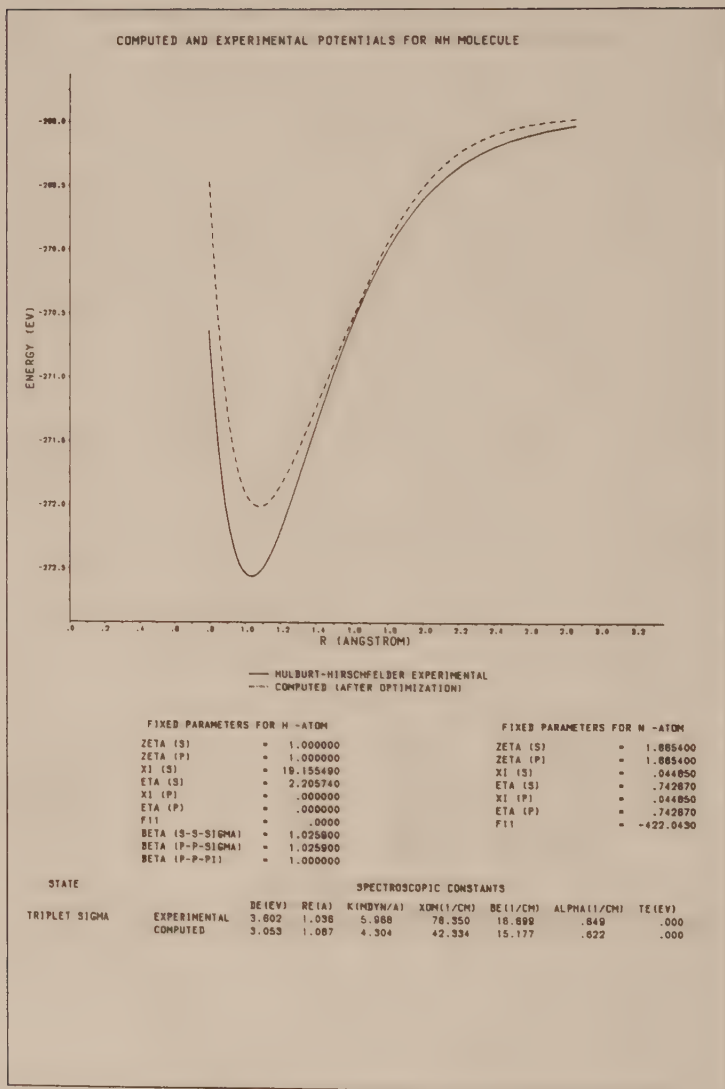


Abb.50. Berechnete und experimentelle Potentialkurven von NH mit den Bindungsparametern aus Tab.16.

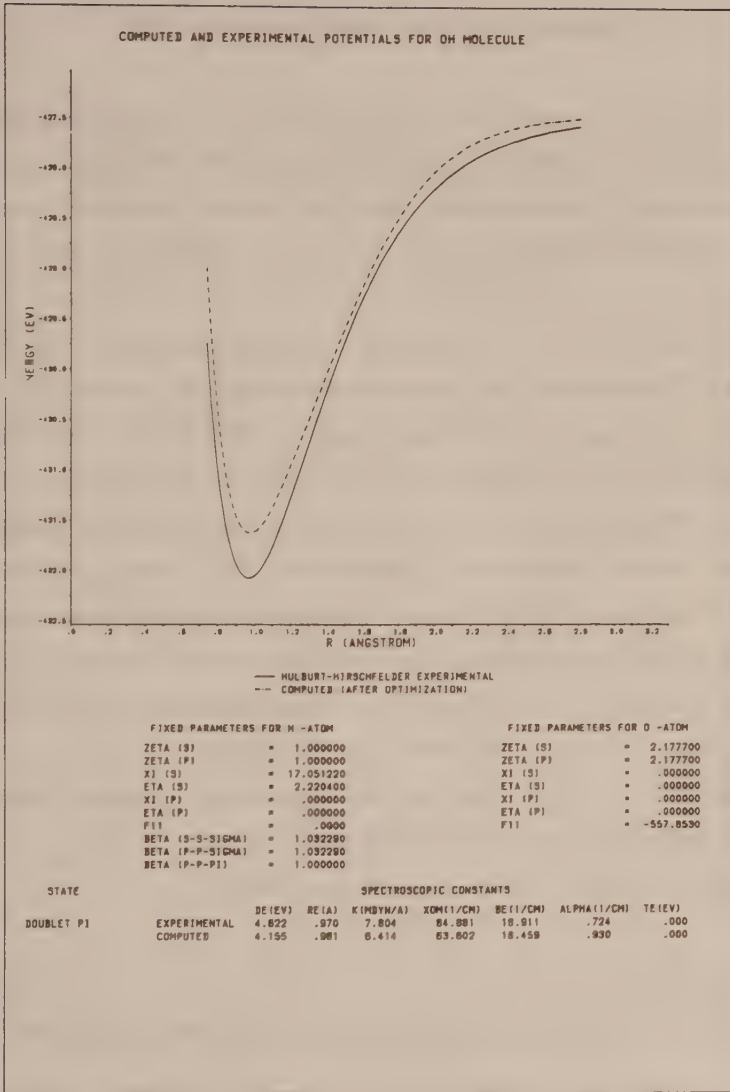


Abb.51. Berechnete und experimentelle Potentialkurven von OH mit den Bindungsparametern aus Tab.16.

V.8. Weitere Anwendungen des Modells in SNOBCI

V.8.1. Rechnungen an einigen drei - atomigen Molekülen XYZ

Nachdem die Rechnungen an den poly - atomaren Hydriden und den Kohlenwasserstoffen durch die Modifizierung der β^0 - Parameter für die XH - Bindungen zu sehr zufriedenstellenden Resultaten führten, mußte durch weitere Tests geprüft werden, ob die nun vorliegende Parametrisierung des semi - ab initio - Modells tatsächlich universell einsetzbar ist.

Zu diesem Zweck wurden Rechnungen an einigen ausgewählten drei - atomigen Systemen XYZ durchgeführt und mit den neuesten Ergebnissen experimenteller Messungen und nicht - empirischer Rechnungen verglichen (Tab. 20), die einer aufwendigen Literatur - Recherche⁽⁵⁷⁾ entstammen, in der experimentelle und theoretische Arbeiten bis zum Jahr 1988 berücksichtigt sind. Bei den Rechnungen mit SNOBCI handelt es sich einerseits um SDCI - Kalkulationen ("Single Double CI"), in denen nur zweifach angeregte Konfigurationen bzgl. einer Grundkonfiguration berücksichtigt werden und andererseits um MRDCI - Kalkulationen ("Multi Reference Double CI") in denen alle zweifach angeregten Konfigurationen bzgl. einem Satz von maximal zehn Referenzkonfigurationen benutzt werden. Sowohl bei den SDCI - als auch MRDCI - Rechnungen werden die resultierenden CI - Energien durch eine näherungsweise Berücksichtigung der vernachlässigten vierfach angeregten Konfigurationen nach Davidson (s. Kap. I, Gl. 7) korrigiert. Hierzu wird Gl. 7 durch die allgemeinere Gl. 63 ersetzt⁽⁵⁸⁾:

$$\Delta E \approx (E_{CI} - E^0) \left(1 - \sum_i^{n_{ref.}} c_i^2 \right) \quad (63)$$

mit E^0 : Energieerwartungswert der Referenzkonfigurationen allein;
 c_i : Expansionskoeffizienten der Referenz-CSFs im vollen CI-Vektor.

Wie man an Hand der Resultate in Tab. 20 deutlich sieht, ist die Anwendung der Davidson - Korrektur sehr problematisch. Während bei den Systemen mit geschlossenen

Schalen, die sich in einem totalsymmetrischen spektroskopischen Zustand befinden (CO_2 , BeF_2 und O_3) die Davidson - Korrektur nur einen kleinen Beitrag liefert, ergeben sich für Systeme mit offenen Schalen viel zu große, völlig unrealistische Werte.

Tab.20. *SNOBCI - Resultate an einigen drei - atomigen Molekülen XYZ*
(exp. Gleichgewichtsgeometrien). (1.Zeile: Referenzwerte,
2.Zeile: berechnete SDCI - Werte, 3.Zeile: berechnete MRDCI - Werte).

Mol.	$r_{XY}(\text{\AA})$	$r_{YZ}(\text{\AA})$	a_{XYZ}	$E_B(\text{ev})^a$	$E_{B,\text{kor}}(\text{ev})^b$	$E_{B,\text{HF}}$	EMEK	$\mu(\text{D})^c$	Ref.
Li_3	2.768	2.768	71.5 ^a	-1.99 -1.62 -1.64	--- -1.78 -1.72 ^d			0.08 0.66 0.81 ^d	59
FBeF	1.43	1.43	180.0 ^a	-13.10 -10.59 -11.01	--- -10.67 -11.03	-10.24 -9.54 -9.54	-2.86 -1.05 -1.47	0.00 0.00 0.00	61
C_3	1.277	1.277	180.0 ^a	-13.7 +3.43 -4.14	--- -28.71 -17.11			0.00 0.00 0.00	59,60
OCO	1.162	1.162	180.0 ^a	-16.85 -14.09 -14.67	--- -14.36 -14.69	-11.30 -10.24 -10.24	-5.55 -3.85 -4.43	0.00 0.00 0.00	54,62
N_3	1.182	1.182	180.0 ^a	-14.31 -6.01 -8.48	--- -19.78 -9.86			0.00 0.00 0.00	54
ONO	1.193	1.193	134.1 ^a	-9.59 -5.47 -8.16	--- -14.22 -9.56			0.39 0.34 0.07	54,63
O_3	1.272	1.272	117.8 ^a	-6.12 -5.15 -5.75	--- -5.76 -5.81	+0.01 +0.01	-5.16 -5.76	0.53 0.58 0.60	54,64

a) Experimentelle bzw. berechnete Werte; b) berechnete Werte mit Davidson - Korrektur; c) Betrag des Dipolmomentes ohne Richtung; d) CVSCI - Werte: $D_e = -1.662 \text{ eV}$, $\mu = 0.63 \text{ D}$.

Eine Ausnahme bildet das C_3 - Molekül, das ebenfalls in einem totalsymmetrischen Singulett - Zusatand vorliegt, wo aber das Programm bei der Lösung des Eigenwert -

Problems des Einelektronen - Modell - Hamiltonoperators vom Hückel - Typ ein System mit offenen Schalen findet, so daß keine HF - Rechnung durchgeführt wird. Die Folge davon ist, daß die Grundkonfiguration, aus der bei der SDCI - Rechnung die Anregungen erfolgen, nicht aus einer HF - Determinante mit geschlossenen Schalen besteht. Diese Grundkonfiguration stellt daher nur eine schlechte Näherung nullter Ordnung für die tatsächliche Wellenfunktion Ψ dar. Im Falle einer vollen CI - Kalkulation würde die Rechnung dennoch ein korrektes Ergebnis liefern, da alle angeregten Konfigurationen in der CI - Expansion berücksichtigt werden. Nicht so bei einer limitierten SDCI - Kalkulation, wo nur eine Konfiguration als Referenzkonfiguration verwendet wird.

Die Konsequenz daraus sind einerseits mäßige CI - Energien und andererseits völlig unbrauchbare Energiewerte für die Davidson - Korrektur, bei deren Berechnung davon ausgegangen wird, daß mit der Referenzkonfigurationen allein bereits eine gute Näherung für die korrekte CI - Wellenfunktion erhalten wird.

Aus einer Gegenüberstellung von SDCI - , MRDCI - (max. zehn Referenzkonfigurationen) und CVSCI - Resultaten an Hand der Systeme C_2 , N_2 und O_2 (Tab. 21), kann gezeigt werden, daß durch die Davidson - Korrektur im Allgemeinen tatsächlich keine echte Verbesserung der CI - Energien erreicht wird. Während bei C_2 und N_2 (beide Systeme mit geschlossenen Schalen) sowohl die unkorrigierten als auch korrigierten SDCI - Energien über den MRDCI - Energien liegen und diese wiederum über den CVSCI - Energien, liegt die korrigierte SDCI - Energie des O_2 - Moleküls tiefer als die CVSCI - Energie.

Tab.21. Vergleich von SDCI-, MRDCI- und CVSCI-Energien der Systeme C_2 , N_2 und O_2 (Energien in eV)
(1. Zeile: Referenzwerte, 2. Zeile: SDCI-Energien, 3. Zeile: MRDCI-Energien, 4. Zeile: CVSCI-Energien).

Mol.	$E_{B, HF}$	E_B	E_{MEK}	$E_{B, kor.}$	$E_{MEK, kor.}$
C_2	-0.79	-6.23	-5.54	---	---
	-0.80	-4.97	-4.17	-5.79	-4.99
		-5.93	-5.13	-5.95	-5.15
		-6.34	-5.54	---	---
N_2	-5.33	-9.91	-4.58	---	---
	-6.54	-9.87	-3.33	-10.05	-3.51
		-10.07	-3.53	-10.07	-3.53
		-10.08	-3.54	---	---
O_2	---	-5.21	---	---	---
	---	-4.98	---	-5.51	---
	---	-5.26	---	-5.26	---
	---	-5.26	---	---	---

Die Konsequenz daraus ist, daß verlässliche CI-Energien, zur Ermittlung von Potentialhyperflächen oder Reaktionsoberflächen, nur auf der Basis der unkorrigierten CI-Energien erhalten werden können, da nur diese dem Variationstheorem unterliegen und außerdem gewährleisten, daß keine Artefakte auf der Potentialhyperfläche auftreten.

Diese Problematik ist jedoch keine spezifische Eigenart des hier gewählten semi-*ab initio*-Modells, sondern tritt ganz allgemein bei CI-Verfahren immer dann auf, wenn bei einer limitierten CI-Expansion die Auswahl der verwendeten Konfigurationen auf Grund von Rechenzeit- oder Dimensionsproblemen zu stark beschränkt werden muß. Die Davidson-Korrektur in Form von Gl. 63 ist dann nicht immer geeignet, eine verlässliche Abschätzung des Korrelationsbeitrages der vierfachen Anregungen zu ermöglichen.

Die berechneten HF-Orbitalenergien der Systeme BeF_2 und CO_2 (Tab. 22) zeigen, wie schon bei den zwei-atomigen Molekülen, keine gute Übereinstimmung mit den Orbitalenergien von Kalkulationen nahe an der HF-Grenze. Dagegen ist die Übereinstimmung mit den zu Vergleichszwecken durchgeführten MBS-HF-Rechnungen mit

GAUSSIAN70, unter Verwendung identischer Slaterexponenten, durchaus zufriedenstellend. Es kann also nicht erwartet werden, daß mit dem einfachen Modell in SNOBCI, die Resultate von ab initio - Methoden mit großen Basis - Sätzen gut reproduzierbar sind.

Tab.22. HF - Orbitalenergien der Moleküle BeF_2 und CO_2 (in eV).
(1.Zeile: ab initio - HF, 2.Zeile: berechnet mit SNOBCI,
3.Zeile: berechnet mit GAUSSIAN70 (STO - 3G)).

Mol.	HF-Orbitalenergien					
BeF_2	$3\sigma_g$	$2\sigma_u$	$4\sigma_g$	$3\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
	-42.15 ^a	-42.01	-18.60	-18.48	-17.39	-16.89
	-41.20	-41.59	-14.44	-14.10	-14.27	-11.62
	-40.19	-40.00	-14.64	-14.53	-14.44	-12.42
CO_2	$3\sigma_g$	$2\sigma_u$	$4\sigma_g$	$3\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
	-41.65 ^b	-40.23	-21.78	-20.25	-19.41	-14.80
	-41.19	-39.46	-17.96	-15.36	-18.17	-9.79
	-40.35	-38.49	-19.08	-16.62	-18.23	-11.32

a) ab initio - HF - Orbitalenergien nahe am HF - Limit aus Ref. 61c; b) aus Ref. 64c.

V.8.2. Die Singulett - Triplett - Aufspaltung im Methylen

Eine sowohl theoretisch, als auch experimentell intensiv untersuchte Größe ist die Energieseparation zwischen dem Triplett - Grundzustand und dem angeregten Singulett - Zustand des Methylenmoleküls. Über den korrekten Zahlenwert dieser Größe bestand lange Zeit eine Kontroverse, jedoch erscheint nach neueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen ein Wert von ca. 10 kcal/mol (≈ 0.45 eV) als realistisch⁽⁶⁵⁾.

Ein Vergleich von ab initio - HF - und - CI - Rechnungen zeigt, daß die Elektronenkorrelation des angeregten 1A_1 - Zustandes um ca. 0.5 eV größer ist, als im 3B_1 - Grundzustand. Dies wirkt sich dahingehend aus, daß die berechnete Energieseparation in der HF - Approximation etwa doppelt so groß ist (ca. 1.0 eV), wie bei der Berechnung mit

einer korrelierten Wellenfunktion (ca. 0.5 eV)^(65b). Das Methylenradikal ist daher ein interessantes Testsystem, insbesondere auch, weil auf Grund der kleinen Anzahl von Elektronen mit relativ geringem Aufwand Ausschnitte aus der Potentialoberfläche berechenbar sind.

In Abb. 52 werden berechnete CVSCI-Potentialkurven der beiden tiefsten Zustände des Methylen-Moleküls dargestellt, wobei, in Ahnlehnung an Ref. 65c, die CI-Bindungsenergien bei Variation des HCH-Bindungswinkels im Bereich von 90° bis 170° mit einem konstanten CH-Bindungsabstand von 1.11 Å für beide Zustände aufgetragen sind. Durch Anpassung einer Parabel am Minimum der Potentialkurven ermittelt man für den 3B_1 -Zustand einen berechneten Bindungswinkel von 126° (exp. 136°) und für den 1A_1 -Zustand von 101.5° (exp. 102.4°). Die entsprechenden berechneten Bindungsenergien betragen für den Grundzustand -7.697 eV (exp. -8.35 eV) bzw. für den angeregten Zustand -6.489 eV. Daraus resultiert eine berechnete Anregungsenergie von 1.21 eV, also ein Wert, der mehr als doppelt so groß ist, wie in Ref. 65c, wo mit Hilfe einer sehr aufwendigen CI-Rechnung mit insgesamt 84536 Konfigurationen für den 3B_1 -Zustand und 57684 Konfigurationen für den 1A_1 -Zustand eine Energieseparation von 0.46 eV ermittelt wurde. Diese relativ große Abweichung wird aber verständlich, wenn man den in Ref. 65a gezeigten wichtigen Einfluß von d-Polarisationsfunktionen auf die Elektronenkorrelation im 1A_1 -Zustand berücksichtigt. Werden nämlich keine 3d-Orbitale in die AO-Basis am C-Atom integriert, so steigt die berechnete Anregungsenergie, auf Grund einer deutlich geringeren Elektronenkorrelation im 1A_1 -Zustand, auf ca. 1.0 eV. Im Vergleich dazu stellt der mit SNOBCI mit einer minimalen Valenzbasis berechnete Wert von 1.21 eV bereits ein sehr gutes Ergebnis dar. Führt man außerdem noch eine Optimierung der Gleichgewichtsgeometrien der beiden Zustände durch, so findet man für den 3B_1 -Zustand einen Bindungsabstand von 1.14 Å bei einem Bindungswinkel von 126° (exp. 1.078 Å bei 136°) und für den 1A_1 -Zustand einen Bindungsabstand von 1.18 Å bei einem Bindungswinkel von 101.5° (exp. 1.11 Å bei 102.4°) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment und den Resultaten der erheblich aufwendigeren ab initio-Kal-

kulationen. Die entsprechenden Bindungsenergien für die Minima der Potentialkurven betragen -7.73 eV bzw. -6.67 eV , woraus eine verbesserte Energieseparation von 1.06 eV resultiert.

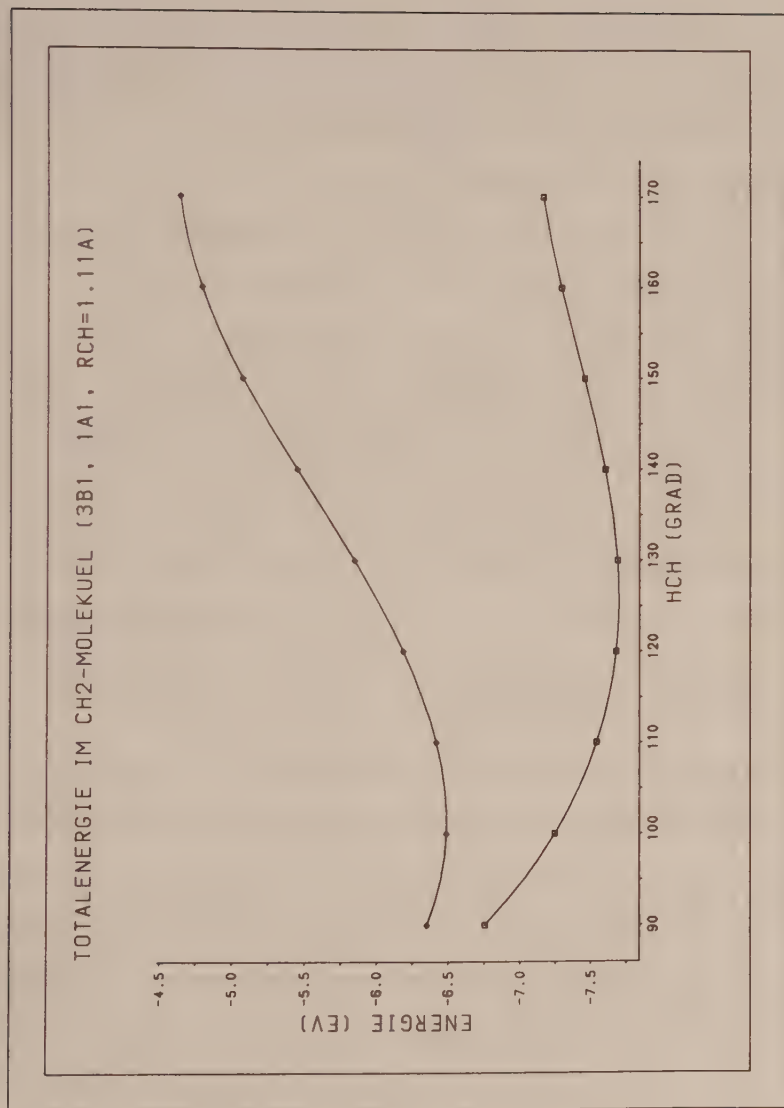


Abb.52. CVSCI - Potentiale der beiden tiefsten Zustände des Methylen ($r_{CH} = 1.11 \text{ \AA}$).

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein quantenchemisches Verfahren zur Berechnung der Bindungsenergien von Molekülen aus maximal 15 Atomen der Ordnungszahlen eins bis neun vorgestellt, das durch folgende Aspekte charakterisiert ist.

1. Die Elektronen der inneren (Helium) Schalen gehen nicht explizit in die Rechnung ein; ihr energetischer Effekt wird durch einen Pseudopotentialansatz berücksichtigt. Es handelt sich also um ein modifiziertes Valenzschalenmodell.
2. Volle Valenzschalen - CI - Rechnungen ("*CVSCI-Rechnungen*") an den Grundzuständen zwei - atomiger Moleküle als Funktion des Kernabstandes zeigten, daß die bei semi - empirischen Theorien bisher allgemein benutzte minimale Valenz - AO - Basis aus STO - Funktionen in Verbindung mit der ZDO - Näherung zu völlig unbrauchbaren Resultaten führt. Es wurde daher dazu übergegangen, mit einer Valenzbasis aus kontrahierten Gauß - Funktionen zu arbeiten. Die verwendete Basis ist identisch mit der STO - 3G - Basis von Pople, ausgenommen für das Wasserstoffatom, für dessen 1s - Funktion eine Expansion in sechs primitive Gauß - Funktionen benutzt wird.
3. Alle Basisintegrale können nunmehr mit bescheidenem Aufwand explizit berechnet werden. Ein Rückgriff auf die fragwürdige ZDO - Näherung entfällt somit.
4. Für die zwei - atomigen Moleküle und für die einfachen Hydride der Form XH_n ist eine volle Valenzschalen - CI - Kalkulation durchführbar. Die so erhaltenen Resultate sind, abgesehen von der näherungsweisen Behandlung der inneren Schalen, äquivalent zu einer ab initio Rechnung. Sie stellen die besten Resultate dar, die innerhalb der gewählten Basis mit fixierten Orbitalexponenten erhalten werden können, weisen aber natürlich nach wie vor die Defekte auf, die für eine limitierte Basissatz - Rechnung zu erwarten sind.

5. Eine Verbesserung der Resultate für Grundzustände wurde durch nichtlineare Exponentenoptimierung erreicht. Die Anwendung des Variationsprinzips auf CVSCI-Rechnungen an zwei-atomigen Molekülen bei verschiedenen Atom-Abständen ergab, daß sich die Abstandsabhängigkeit der Orbitalexponenten ξ in den meisten Fällen befriedigend durch eine Funktion der einfachen Form

$$\xi(r) = \xi_{\infty} + \xi \exp(-\eta r_b)$$

beschreiben läßt.

6. Vom rein theoretischen Standpunkt aus betrachtet, sind damit die Möglichkeiten einer weiteren Verbesserung des Modells erschöpft, es sei denn man erweitert die AO-Basis, was aber nicht der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit entsprach. Eine weitere Verbesserung ist also nur noch auf semi-empirischem Weg möglich. Dazu werden die theoretisch berechneten Resonanzintegrale β

$$\beta_{\mu\nu}^{AB} = \langle \mu | T - V^A - V^B | \nu \rangle$$

mit einem empirischen Skalierungsparameter β_{AB}° multipliziert, dessen optimaler Wert durch Anpassung von berechneten CVSCI-Potentialkurven an experimentelle Potentialkurven der Grundzustände zwei-atomiger Moleküle ermittelt wurde. Es ergaben sich Werte, die in allen Fällen sehr nahe bei 1.0 liegen (im Bereich von 0.988 bis 1.059). Daraus darf geschlossen werden, daß durch die Einführung dieses semi-empirischen Parameters die theoretische Basis des Modells nicht zu stark manipuliert wurde. Im Einklang mit dieser Schlußfolgerung findet man gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen spektroskopischen Konstanten der zwei-atomigen Moleküle.

7. Bei größeren Molekülen, für die (zumindest im Rahmen der derzeitigen Programmversion) keine CVSCI-Rechnungen mehr durchgeführt werden können, ist man

auf eine Limitierung der CI-Expansion angewiesen. Das Programm erlaubt SRCI- und MRCI-Kalkulationen mit Konfigurationsselektion nach einem Störungskriterium. Typische Resultate solcher Rechnungen werden in Kap. 5.7. mitgeteilt. Da MRCI-Kalkulationen schnell sehr kostspielig werden, ist es wünschenswert, sich auf SRCI- oder MRCI-Rechnungen mit möglichst wenigen Referenzkonfigurationen zu beschränken und zu versuchen, die Kluft zur CVSCI-Rechnung mittels Störungstheorie zu überbrücken. Die aus der Literatur übernommene Davidson-Korrektur scheint diese Aufgabe nur für Moleküle mit totalsymmetrischen Singulettzuständen (geschlossene Schalen), die bereits im HF-Modell gut beschrieben werden, zufriedenstellend zu erfüllen. Ob ein analoger Korrekturterm auch für Systeme mit offenen Schalen abgeleitet werden kann, muß in einer zukünftigen Untersuchung geklärt werden.

Literatur

- 1) I. Shavitt, in *"Methods of Electronic Structure Theory"*,
(H.F. Schaefer III., Ed.), Plenum, New York (1977), S.189.
- 2) a) C. Møller und M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
b) C. Edmiston und M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 45, 1833 (1966).
c) P. Claverie, S. Diner und J.P. Malerieu,
Int. J. Quantum Chem. 1, 751 (1967).
d) Z. Gershorn und I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* 2, 751 (1968).
e) W.P. Reinhardt und J.D. Doll, *J. Chem. Phys.* 50, 2767 (1969).
f) P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean und M. Yoshimine in
"Wave Mechanics the First Fifty Years", (W.C. Price, S.S. Chissick
und T. Ravensdale, Ed.) Butterworth & Co., London (1973), S.99.
- 3) a) P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474, 1490, 1508 (1955).
b) P.O. Löwdin und H. Shull, *Phys. Rev.* 101, 1730 (1956).
c) R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* 32, 335 (1960).
d) E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 37, 577 (1962).
e) A.J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.* 35, 668 (1963).
f) E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 48, 3169 (1968),
Adv. Quantum Chem. 6, 235 (1972).
g) P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 59, 2468 (1973).
- 4) R.G. Parr, *"The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure"*,
Benjamin, Reading (1963), S.23 ff.
- 5) a) L. Brillouin, *"Les Champs 'Self-Consistent' de Hartree et de Fock"*
(Actualités sci. et ind. No. 159), Hermann & Cie., Paris (1934).
b) R.K. Nesbet, *Proc. Roy. Soc. A* 230, 312 (1955).

- 6) a) S.R. Langhoff und E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* 8, 61 (1974).
b) E.R. Davidson und D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* 52, 403 (1977).
- 7) G. Das und A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* 44, 87 (1966).
- 8) J.A. Pople und D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory".
McGraw - Hill, New York (1970).
- 9) R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 20, 1499 (1952).
- 10) a) K. Jug, *Theoret. Chim. Acta* 30, 231 (1973).
b) C.W. Eaker und J.J. Hinze, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4084 (1974).
- 11) a) T. Wecker, Dissertation, Universität München, 1983.
b) E. Weber, Dissertation, Universität München, 1986.
- 12) H. Matuszczyk, Diplomarbeit, Universität München, 1983.
- 13) M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899, 4907 (1977).
- 14) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1413 (1981).
- 15) a) P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* 18, 365 (1950).
b) D.B. Cook, P.C. Hollis und R. McWeeny, *Mol.Phys.* 13, 553 (1967).
- 16) a) P.G. Lykos und R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 24, 1166 (1956).
b) L.R. Kahn und W.A. Goddard III., *J. Chem. Phys.* 56, 2685 (1972).
c) J. - C. Barthelat und Ph. Durand, *Chem. Phys. Lett.* 16, 63 (1972).
J. Chim. Phys. 71, 505, 1105 (1974).
d) V. Bonifacic und S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 60, 2779 (1974).
62, 1507, 1509 (1975).
e) Ph. Durand und J. - C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* 38, 283 (1975).
- 17) M. Zerner, *J. Chem. Phys.* 62, 2788 (1975).

- 18) C.C.J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* 19, 1445 (1951).
- 19) a) E. Clementi und D.L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* 38, 2686 (1963).
b) E. Clementi, *Atomic Data Nucl. Data Tables* 14, 445 (1974).
- 20) M.C. Zerner, *Mol. Phys.* 23, 963 (1972).
- 21) a) K.R. Roby, *Chem. Phys. Lett.* 11, 6 (1971), 12, 579 (1972).
b) H.F. King, M.D. Newton und R.E. Stanton,
Chem. Phys. Lett. 31, 66 (1975).
- 22) a) K. Rüdénberg, *J. Chem. Phys.* 19, 1433 (1951).
b) R.D. Brown, F.R. Burden und G.R. Williams,
Theor. Chim. Acta 18, 98 (1970), 21, 205 (1971).
- 23) R.S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* 46, 497 (1949).
- 24) C.F. Moore, *Atomic Energy Levels*, Nat. Bureau of Standards
(Washington, D.C.) 1949, 467.
- 25) a) P.L. Ellis, G. Kühnlenz und H.H. Jaffe, *Theor. Chim. Acta* 26, 131 (1972).
b) K.W. Schulte und A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 33, 19 (1974).
- 26) F.E. Harris und H.H. Michels, *J. Chem. Phys.* 45, 116 (1966).
- 27) S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200, 542 (1950), A258, 402 (1960).
- 28) a) K. O - ohata, K. Taketa und S. Huzinaga,
J. Phys. Soc. Jpn. 21, 2306 (1966).
b) R.F. Stewart, *J. Chem. Phys.* 52, 431 (1970).

- 29) V.R. Saunders, "An Introduction to Molecular Integral Evaluation" in
"Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics"
(G.H.F. Diercksen, B.T. Sutcliffe und A. Veillard, Ed.) D. Reidel Publ. Comp.
Dordrecht (1975), S.347.
- 30) J.A. Pople, GAUSSIAN70, *QCPE* 12, 236 (1973).
- 31) C.F. Bender, *J. Comput. Phys.* 9, 547 (1972).
- 32) G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", D. van Nostrand Co., Inc.
Princeton, New Jersey (1950), Bd. 1, S.328 ff.
- 33) a) S.V. O'Neil und H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 53, 3994 (1970).
b) A. Andersen und Y. Öhrn, *J. Mol. Spectrosc.* 45, 358 (1973).
- 34) D.S. Stephenson und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* 32, 145 (1978).
- 35) K.P. Huber und G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure",
Band IV., "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co.,
New York (1979).
- 36) K. Jug und D.N. Nanda, *Theor. Chim. Acta* 57, 107, 131 (1980).
- 37) C.E. Dykstra, P.K. Pearson und H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 97,
2321 (1975).
- 38) M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 57, 1108 (1972).
- 39) J.E. Kouba und Y. Öhrn, *J. Chem. Phys.* 53, 3923 (1970).
- 40) J.L. Masse und M. Masse - Bärlocher, *Helv. Chim. Acta* 50, 2560 (1967).
- 41) a) P.A.G. O'Hare und A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* 54, 4563 (1971).
b) P.A.G. O'Hare, *J. Chem. Phys.* 59, 3842 (1973).

- 42) P.A.G. O'Hare und A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* 53, 2469 (1970).
- 43) P. George, M. Trachtmann, A.M. Brett und C.W. Bock,
Int. J. Quantum Chem. 12, 61 (1977).
- 44) P.E. Cade und A.C. Wahl, *At. Data Nucl. Data Tables* 13, 339 (1974).
- 45) P.E. Cade und W. Huo, *At. Data Nucl. Data Tables* 12, 415 (1973).
- 46) S. Wilson, D.M. Silver und R.J. Bartlett, *Mol. Phys.* 33, 1177 (1977).
- 47) P.E. Cade und W. Huo, *At. Data Nucl. Data Tables* 15, 1 (1975).
- 48) M. Yoshimine und A.D. McLean, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1, 313 (1967).
- 49) L.E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances and Configuration in
Molecules and Ions", *The Chem. Soc. (London), Spec. Publ.* 11, (1958).
- 50) J.J. Kaufmann, L.M. Sachs und M. Geller, *J. Chem. Phys.* 49, 4369 (1968).
- 51) a) H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner und J.T. Herron,
J. Phys. Chem. Ref. Data 6, Suppl.1 (1977).
- b) D.T. Clark, A. Sgamellotti und F. Tarantelli, *Chem. Phys.* 52, 1 (1980).
- 52) R. Ahlrichs, F. Driessler, H. Lischka und V. Staemmler,
J. Chem. Phys. 62, 1235 (1975).
- 53) S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker und L.C. Allen, *J. Chem. Phys.* 45, 734 (1966).
- 54) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Bd.III.,
"Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules",
Van Nostrand Co., Princeton (1966).
- 55) H. Kaplan, *J. Chem. Phys.* 26, 1704 (1957).

- 56) E. Clementi und H. Popkie, *J. Chem. Phys.* 57, 1077 (1972).
- 57) C. Linsmeyer, Fortgeschrittenenpraktikum (1988).
- 58) W. Butscher, S. - K. Shih, R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff,
Chem. Phys. Lett. 52, 457 (1977).
- 59) a) C.H. Wu, *J. Chem. Phys.* 65, 3181 (1976).
b) A.L. Companion, *Chem. Phys. Lett.* 56, 500 (1978).
c) W.H. Gerber und E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 69, 1692 (1978).
- 60) a) D.R. Stull und H. Prophet, "*JANAF Thermochem. Tables*",
Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. 37 (1971).
b) C.F. Chabalowski, R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff,
J. Chem. Phys. 84, 268 (1986).
- 61) a) D.A. Everest, "*The Chemistry of Beryllium*", Elsevier, New York (1964) S.42.
b) D.L. Hildenbrand und E. Murad, *J. Chem. Phys.* 44, 1524 (1966).
- 62) A.D. McLean und M. Yoshimine, *Int. J. Quantum Chem.* S1, 313 (1967)
- 63) A.L. McLellan, "*Tables of Experimental Dipole Moments*", London (1963).
- 64) a) J.C. Depannemaker und J. Bellet, *J. Mol. Spectrosc.* 66, 106 (1977).
b) M. Dupuis und W.A. Lester jr., *Theor. Chim. Acta* 71, 255 (1987).
c) R.D. Harcourt, F.L. Skrezenek, R.M. Wilson und R.H. Flegg,
J. Chem. Soc., Faraday Trans II 82, 495 (1986).
- 65) a) P.J. Hay, W.J. Hunt und W.A. Goddard III., *Chem. Phys. Lett.* 13, 30 (1972).
b) W.R. Wadt und W.A. Goddard III., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5996 (1974).
c) P. Saxe, H.F. Schaefer III. und N. Handy, *J. Chem. Phys.* 85, 745 (1981).

Lebenslauf

Heinz Matuszczyk,

geb. am 17.06.1957 in Dachau

Eltern:

Heinz Matuszczyk

Irmgard Matuszczyk, geb. Thienel

Schulische Ausbildung:

Sept. 1963 bis Juni 1967 Grundschule

Sept. 1967 bis Mai 1976 Mathem. – Naturw. – Gymnasium

Mai 1976 Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst:

Juli 1976 bis Sept. 1977 Ableistung des 15 – monatigen Grundwehrdienstes

Studium:

Nov. 1977 Aufnahme des Chemistudiums an der Universität München

Mai 1980 mündl. Vordiplomexamen

Juli 1982 mündl. Hauptdiplomexamen

1982 bis 1983 Anfertigen einer Diplomarbeit am Lehrstuhl für Theoretische
Chemie des Instituts für Org. Chemie der Univ. München.

1983 bis 1988 Anfertigen einer Doktorarbeit am Lehrstuhl für Theoretische
Chemie des Instituts für Org. Chemie der Univ. München.

Berufl. Tätigkeit:

Dez. 1983 bis Dez. 1987 Assistententätigkeit am Institut für Org. Chemie
der Univ. München.

